

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/027909 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10, H01B 1/06, 13/00 (74) 共通の代表者: 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011322
- (22) 国際出願日: 2003年9月4日 (04.09.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-275478 2002年9月20日 (20.09.2002) JP
特願2003-103237 2003年4月7日 (07.04.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府 大阪市 北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 黒松 秀寿 (KUROMATSU, Hidekazu) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西5-5-35 Osaka (JP). 山根 友和 (YAMANE, Tomokazu) [JP/JP]; 〒566-0072 大阪府 摂津市 烏飼西5-2-23 Osaka (JP). 南村 清之 (NAMURA, Kiyoyuki) [JP/JP]; 〒617-0837 京都府 長岡京市 久貝1-1-15 Kyoto (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROTON CONDUCTING POLYMER FILM AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: プロトン伝導性高分子膜およびその製造方法

(57) Abstract: A proton conducting polymer film which exhibits a product of a proton conductivity at 23°C and a methanol interruption coefficient for an aqueous methanol solution having a specific concentration at 25°C of a specific value or more; and a proton conducting polymer film which exhibits an ion exchange capacity of 0.3 milli-equivalent/g or more and has a crystalline phase. The proton conducting polymer film exhibits good proton conductivity, excellent mechanical properties and high methanol interrupting property, and thus is useful as an electrolyte for a solid polymer type and a direct alcohol type of fuel cell.

(57) 要約: 本発明の目的は、プロトン伝導性に加え、優れた機械的特性、高いメタノール遮断性を有し、固体高分子形燃料電池および直接アルコール形燃料電池の電解質として有用なプロトン伝導性高分子膜を提供することである。本発明は、23°Cでのプロトン伝導度と25°Cでの所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数の積が、所定値以上のプロトン伝導性高分子膜である。また本発明は、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜である。

明 細 書

プロトン伝導性高分子膜およびその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、プロトン伝導性高分子膜およびその製造方法に関する。

背景技術

- プロトン伝導性高分子膜は、固体高分子形燃料電池、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトクロミック表示素子などの電気化学素子の主要な構成材料である。これら
- 10 電気化学素子のなかでも、固体高分子形燃料電池は、将来の新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。高分子化合物からなるプロトン伝導性高分子膜を電解質膜として使用する固体高分子形燃料電池（PEFCまたはPEMFC）は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴から、自動車などの移動体、家庭用コージェネレーションシステム、および民生用小型携帯機器などへの適用が検討されている。
- 15 とくに、PEFCを搭載した燃料電池自動車は、エネルギー効率が高く、炭酸ガス排出量が少ないなどの特徴を有し、究極のエコロジーカーとして社会的な関心が高まってきている。さらに、メタノールを燃料とする直接メタノール形燃料電池（DMFC）は、単純な構造と燃料供給やメンテナンスの容易さ、さらには高エネルギー密度などの特徴を有し、リチウムイオン二次電池代替として、携帯電話やノート型パソコン
- 20 などの民生用小型携帯機器への応用が期待されている。

- プロトン伝導性高分子膜としては、1950年代に開発された、スチレン系の陽イオン交換膜がある。しかし、このスチレン系の陽イオン交換膜は、燃料電池動作環境下における安定性に乏しく、十分な寿命を有する燃料電池を製造するにはいたっていない。実用的な安定性を有するプロトン伝導性膜として、ナフイオン（Nafion
- 25 , デュポン社の登録商標。以下同様）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸膜が開発され、PEFCをはじめとする多くの電気化学素子への応用が提案されている。パーフルオロカーボンスルホン酸膜は、高いプロトン伝導度を有し、耐酸性、耐

酸化性などの化学的安定性に優れている。しかし、製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。さらに、民生用携帯機器に搭載される燃料電池の燃料として有望視されているメタノールなどの水素含有液体などの透過（クロスオーバーともいう）が大きく、いわゆる化学ショート反応が起こる。これにより、カソード電位が低下するだけでなく、燃料効率の低下が起こり、セル特性低下の主要因となっている。従って、このようなパーフルオロカーボンスルホン酸膜を直接メタノール形燃料電池の電解質膜として用いるには課題が多い。また、含フッ素化合物は合成時および廃棄時の環境への負荷が大きく、環境問題を考慮した燃料電池などの構成材料として必ずしも望ましいものではない。

このような背景から、製造が容易で、より安価なプロトン伝導性高分子膜として、芳香族系高分子化合物のスルホン化物などからなる非パーフルオロカーボンスルホン酸型プロトン伝導性高分子膜が種々提案されている。その代表的なものとして、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（たとえば、特開平6-93114号公報を参照のこと）、スルホン化ポリエーテルスルホン（たとえば、特開平10-45913号公報を参照のこと）、スルホン化ポリスルホン（たとえば、特開平9-245818号公報を参照のこと）、スルホン化ポリイミド（たとえば、特表2000-510511号公報を参照のこと）などの耐熱芳香族高分子のスルホン化物などが提案されている。また、安価で、機械的、化学的に安定とされるSEBS〔スチレンー（エチレンーブチレン）ースチレン〕のスルホン化体からなるプロトン伝導性高分子膜（特表平10-503788号公報を参照のこと）が提案されている。これらのスルホン化炭化水素系高分子膜は製造が容易であり、かつ低コスト化が可能であるとされている。しかし、高いプロトン伝導度が要求されるPEFCの電解質膜として使用するには、プロトン伝導度が不十分である。また、それを改善するために、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、機械的特性の低下（強度低下、伸び低下）や、水溶性になったり、膜の吸水率が上昇して著しく膨潤するなどハンドリング性が著しく損なわれる。また、小型携帯機器用燃料電池の燃料として有望なメタノールに対しても、これと同様の傾向を示し、その使用が制限される恐れがある。

化学的・熱的安定性を有する炭化水素系高分子化合物のスルホン化物として、さらに、ポリフェニレンサルファイドをベースとしたプロトン伝導性物質が提案されている。しかしながら、ポリフェニレンサルファイドは実質的に溶媒不溶性であり、他の溶媒溶解性のプロトン伝導性物質と比較して、製膜性等の加工性が劣る。例えば、米
5 国特許第4, 110, 265号公報には、ポリフェニレンサルファイドを発煙硫酸と反応させてスルホン化ポリフェニレンサルファイドを調製し、カチオン交換物質として使用する方法が開示されている。しかし、この物質は溶媒不溶性の架橋性ポリマーであることから、さらに加工して使用するのは困難である。また、特表平11-510198号公報には、非プロトン性極性溶媒に可溶なスルホン化ポリフェニレンサル
10 ファイドが提案されている。これはポリフェニレンサルファイドを変性することにより、非プロトン性極性溶媒への溶解性を付与し、容易にフィルムに加工できるポリマーの調製方法が開示されている。しかし、ここに開示されている方法は、ポリフェニレンサルファイドの変性（スルホン化）、沈殿・乾燥による変性物の回収、非プロトン性極性溶媒溶液調製、製膜・溶媒除去、など種々の工程を経るものである。

15 さらに、国際公開第02/062896号パンフレットには、スルホン化ポリフェニレンサルファイドなどのスルホン化芳香族系高分子膜の製造方法が開示されている。このスルホン化芳香族高分子膜の製造方法において、スルホン化剤としてクロロスルホン酸、溶媒としてジクロロメタンを使用することが記載されている。しかし、この製造方法で得られたスルホン化高分子膜も、高いプロトン伝導度を得るためにスル
20 ホン酸基などのプロトン伝導性置換基の導入量を増やすと、メタノールの透過が大きくなることが容易に想定される。このように、直接メタノール形燃料電池の電解質膜には、プロトン伝導度を低下させずにメタノール透過を抑制することが要求されているが、プロトン伝導度とメタノール遮断性がトレードオフの関係にあり、これらの特性を両立させることは困難である。

25 また、このジクロロメタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素は、その沸点が低いことから、スルホン化高分子膜を得るまでに、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要になり、製造コストが大きくなることが容易に想定さ

れる。

発明の開示

本発明の目的は、上記問題を鑑みてなされたものであり、固体高分子形燃料電池や
5 直接メタノール形燃料電池の電解質膜として有用な、プロトン伝導度とメタノール遮
断性が両立したプロトン伝導性高分子膜およびその製造方法を提供することである。

すなわち本発明のプロトン伝導性高分子膜は、23℃でのプロトン伝導度 $[S/cm]$ と25℃での所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 $[(cm \cdot \text{日})/\mu mol]$ の積 $[(S \cdot \text{日})/\mu mol]$ が、少なくとも下記 (A) または
10 (B) のいずれか一方をみたすものに関する。

(A) 10重量%メタノール水溶液に対する値が、 $2.5 \times 10^{-4} (S \cdot \text{日})/\mu mol$ 以上

(B) 64重量%メタノール水溶液に対する値が、 $4.5 \times 10^{-5} (S \cdot \text{日})/\mu mol$ 以上

15 また、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するものに関する。

前記プロトン伝導性高分子膜が、スルホン酸基を含有するものである。

前記プロトン伝導性高分子膜が、炭化水素系高分子化合物からなるものが好ましく、さらに結晶性芳香族高分子化合物からなることが好ましい。さらにより好ましくは

20 ポリフェニレンサルファイドである。

前記プロトン伝導性高分子膜は、JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが10%以上であることが好ましい。

また、前記プロトン伝導性高分子膜の23℃でのプロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} S/cm$ 以上であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-2} S/cm$ 以上である。

25 前記プロトン伝導性高分子膜の25℃での64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール遮断係数が、 $3.0 \times 10^{-4} (cm \cdot \text{日})/\mu mol$ 以上であることが好ましい。

また、前記プロトン伝導性高分子膜は、 γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択させる少なくとも1種の放射線を照射したものが好ましく、前記放射線の照射量が、 $10 \sim 1000 \text{ kGy}$ であることがより好ましい。

本発明はまた、前記プロトン伝導性高分子膜を使用した膜-電極接合体に関する。

5 前記膜-電極接合体の少なくとも一方の触媒層が、白金およびルテニウム触媒からなるものである。

本発明はまた、前記プロトン伝導性高分子膜、あるいは、前記膜-電極接合体、を使用した固体高分子形燃料電池に関する。

10 本発明はまた、前記プロトン伝導性高分子膜、あるいは、前記膜-電極接合体、を使用した直接メタノール形燃料電池。

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによって、 23°C でのプロトン伝導度 $[S/\text{cm}]$ と 25°C での所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 $[(\text{cm} \cdot \text{日})/\mu\text{mol}]$ の積 $[(S \cdot \text{日})/\mu\text{mol}]$ が、少なくとも
15 下記 (A) または (B) のいずれか一方をみたすものを得る方法に関する。

(A) 10 重量%メタノール水溶液に対する値が、 $2.5 \times 10^{-4} (S \cdot \text{日})/\mu\text{mol}$ 以上

(B) 64 重量%メタノール水溶液に対する値が、 $4.5 \times 10^{-5} (S \cdot \text{日})/\mu\text{mol}$ 以上

20 また、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによって、イオン交換容量が 0.3 ミリ当量/g 以上であり、かつ、結晶相を有するものを得る方法に関する。

25 前記炭化水素系高分子化合物が、結晶性炭化水素系高分子化合物であり、さらに好ましくはポリフェニレンサルファイドである。

前記スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、濃硫酸からなる群から選択される少なくとも1種である。

また、前記フィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させることが好ましく、前記溶媒が炭素数3以上のハロゲン化物であることがより好ましい。

さらに前記溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、1-クロロブタンであることがより好ましい。

前記スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させることに関する。

さらに γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される少なくとも1種の放射線を照射することが好ましく、前記放射線の照射量が、10~1000kGyであることがより好ましい。

15 図面の簡単な説明

図1は、本発明の膜-電極接合体の要部断面図である。

図2は、本発明の固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）の要部断面図である。

図3は、本発明の直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。

20 なお図1~図3中、1はプロトン伝導性高分子膜を、2及び3は結着剤層を、4及び5は触媒層を、6及び7は拡散層を、8及び9は触媒担持ガス拡散電極を、10は膜-電極接合体を、11及び12はセパレーターを、13は燃料流路を、14は酸化剤流路を、15は燃料タンクを、16支持体を、それぞれ表す。

図4は、実施例1のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

25 図5は、実施例2のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

図6は、実施例3のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

図7は、実施例17のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

図8は、比較例3のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

図9は、比較例4のプロトン伝導性高分子膜のX線回折チャートである。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明のプロトン伝導性高分子膜は、23℃でのプロトン伝導度 $[S/cm]$ と25℃での所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 $[(cm \cdot \text{日}) / \mu mol]$ の積 $[(S \cdot \text{日}) / \mu mol]$ が、少なくとも下記(A)または(B)のいずれか一方をみたすことが好ましい。

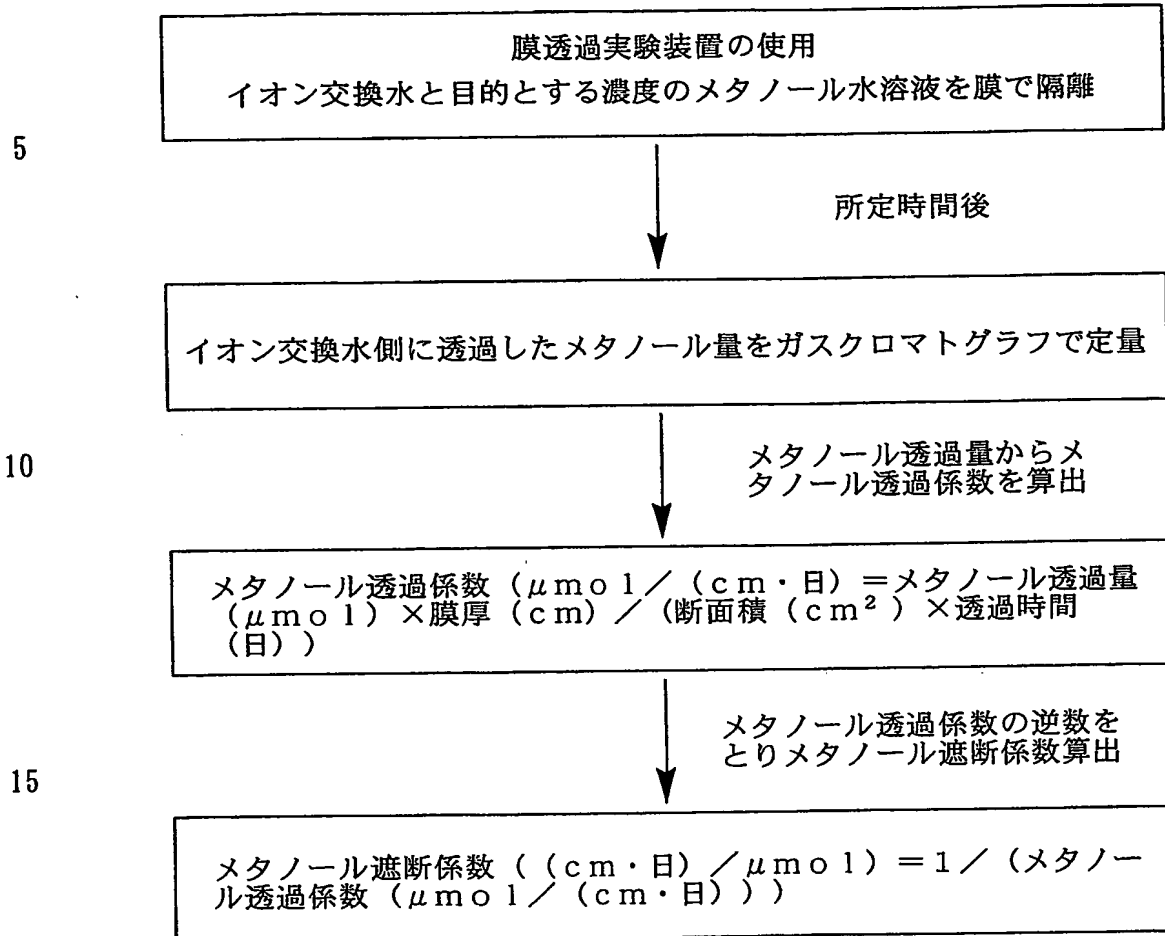
(A) 10重量%メタノール水溶液に対する値が、 $2.5 \times 10^{-4} (S \cdot \text{日}) / \mu mol$
10 以上

(B) 64重量%メタノール水溶液に対する値が、 $4.5 \times 10^{-5} (S \cdot \text{日}) / \mu mol$
以上

本発明におけるプロトン伝導度とは、プロトン伝導性高分子膜中のプロトン (H^+) の移動のし易さを示すものである。一般的には、公知の交流インピーダンス法により、プロトン伝導性高分子膜の膜抵抗を測定して、算出することができる。一方、メ
15 タノール遮断係数は、プロトン伝導性高分子膜中のメタノール透過のし難さを示すものである。公知の方法で、プロトン伝導性高分子膜のメタノール透過係数を測定し、その逆数により定義されるものである。一例をあげると、市販の膜透過実験装置を用いて、イオン交換水と所定濃度のメタノール水溶液をプロトン伝導性高分子膜で隔離
20 する。所定時間経過後にイオン交換水側に透過したメタノール量をガスクロマトグラフで定量し、これからメタノール透過係数を求める。さらに、このメタノール透過係数の逆数を取り、メタノール遮断係数を算出することができる。これらのメタノール遮断係数を算出する際のフローチャートを以下に示す。

ここでメタノール遮断係数は、使用するメタノール水溶液の濃度に依存して代わる
25 ため、実際に使用するメタノール水溶液の濃度において、所望の値を有することが必要である。

メタノール遮断係数の算出



20 本発明のプロトン伝導性高分子膜を、メタノール水溶液を燃料とする直接メタノール形燃料電池の電解質膜に使用して優れた発電特性を得るためには、高いプロトン伝導度のみでなく、燃料であるメタノールの透過によるセル特性の低下を防ぐこと、すなわち高いメタノール遮断性が要求される。ここで、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、これらのプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が、特定の値以上であるため、

25 プロトン伝導度が低すぎたり、メタノール透過が多すぎたりして、性能が低下することなく、直接メタノール形燃料電池の電解質膜として、優れた性能を発現することが可能である。

例えば、本発明のプロトン伝導性高分子膜と、これと同等のプロトン伝導度であつて、メタノール遮断性が低く、前記（A）および（B）を満たさない膜とを比較した場合、本発明の膜はメタノール透過による燃料ロスが少なくなるため、一定の発電特性を満たすのに必要なメタノール供給量が少なくすむ。また、これに伴って、燃料

5 タンクなどの付帯設備を低容量化することができ、直接メタノール形燃料電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を向上させることができる。さらに、透過したメタノールによる性能低下も抑制でき、好ましい。

また、本発明のプロトン伝導性高分子膜と、これと同等のメタノール遮断性であつて、プロトン伝導度が低く、前記（A）および（B）を満たさない膜とを比較した場合、同量のメタノールを供給した場合、本発明の膜はプロトン伝導度が優れるため、

10 優れた発電特性を発現しうる。これに伴って、必要な特性を得るのに必要な、膜面積やセル数を減らすことができる。これによって、燃料電池本体を小型・軽量化することができ、直接メタノール形燃料電池の重量エネルギー密度や体積エネルギー密度を向上させることができ、好ましい。

15 なお、本発明において、23℃での10重量%メタノール水溶液に対するプロトン伝導度と25℃での10重量%メタノール水溶液に対するメタノール遮断係数の積は、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以上であり上限値は特にないが、この積は $2.5 \times 10^{-4} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以上、 $2.5 \times 10^{-1} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以下であることが好ましい。

20 また、本発明において、23℃での64重量%メタノール水溶液に対するプロトン伝導度と25℃での64重量%メタノール水溶液に対するメタノール遮断係数の積は、 $4.5 \times 10^{-5} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以上であり上限値は特にないが、この積は $4.5 \times 10^{-5} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以上、 $4.5 \times 10^{-2} \text{ (S} \cdot \text{日)} / \mu\text{mol}$ 以下であることが好ましい。

25 また、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有することが好ましい。このプロトン伝導性高分子膜は、例えば、プロトン伝導性置換基としてスルホン酸基を含有する場合には、結晶性高

分子化合物の主に非晶相に所定量のスルホン酸基を有し、膜形状に加工された形態において、前記結晶性高分子化合物に由来する結晶相が残存している状態のものを指す。イオン交換容量が前記範囲よりも低い場合、プロトン伝導性高分子膜のプロトン伝導度が低くなる恐れがある。本発明のプロトン伝導性高分子膜が、結晶相を有するかどうかは、公知の結晶化度の測定方法を使用することができる。たとえば、非容法（密度法）、X線回折、赤外吸収スペクトル法、核磁気共鳴法（NMR）、熱量測定法などを使用できる。本発明においては、X線回折において、結晶性ピークが確認できるものであればよい。また、示差走査熱量測定（DSC）や示差熱分析（DTA）で測定可能な融解吸熱量や再結晶発熱量から、結晶化度を測定し、結晶相の有無を確認してもよい。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の結晶化度はとくに限定されないが、好ましくは、結晶性高分子膜を構成する結晶性炭化水素系高分子化合物固有の飽和結晶化度の5%程度が残存していればよい。さらに、飽和結晶化度の20%以上残存していることがより好ましい範囲である。この結晶化度が飽和結晶化度の5%未満であると、プロトン伝導性高分子膜の特性、とりわけ、引張伸びに代表される機械的特性や、メタノール遮断性が所望の値よりも低下する恐れがある。たとえば、ポリフェニレンサルファイドの場合、飽和結晶化度は60%である。他の結晶性高分子化合物についても、公知の文献などに記載の値を参照することができる。

本発明のプロトン伝導性高分子膜は、プロトンを伝導可能な、置換基および／または物質が膜中に含まれることが必須である。プロトンを伝導可能な置換基としては、前述のスルホン酸基以外にも、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられる。これらのなかでも、置換基の導入の容易さや得られた膜のプロトン伝導度に代表される特性を考慮すると、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基であることが好ましい。

本発明においてスルホン酸基とは、下記式（1）で表わされるスルホン酸基や下記一般式（2）で表わされるスルホン酸基を含む置換基をいう。





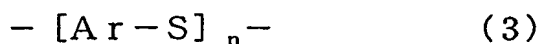
[式中、Rはアルキレン、ハロゲン化アルキレン、アリーレン、ハロゲン化アリーレンからなる群から選択される少なくとも1種の結合単位からなる2価の有機基、またはエーテル結合を含んでもよい]

- 5 また、プロトンを伝導可能な物質としては、硫酸やリン酸などの強酸性溶液、酸化タングステン水和物 ($WO_3 \cdot nH_2O$)、酸化モリブデン水和物 ($MoO_3 \cdot nH_2O$) などの無機酸化物、タングストリン酸、モリブドリン酸などの無機固体酸が挙げられる。

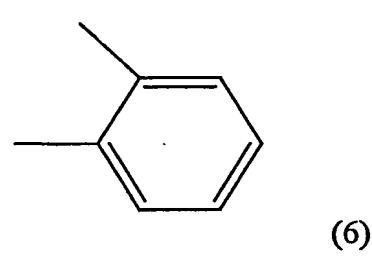
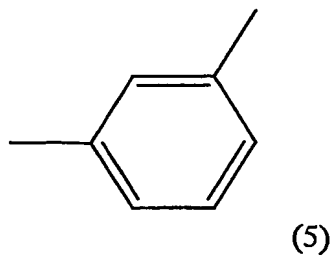
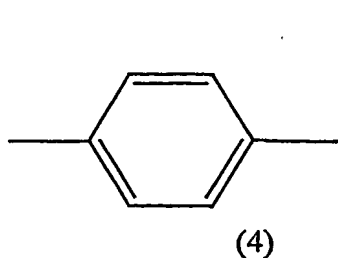
本発明のプロトン伝導性高分子化合物は、メタノール遮断性などを考慮すると、炭
10 化水素系高分子からなることが好ましい。炭化水素系高分子化合物としては、例えば、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアリールエーテルスルホン、ポリ
（アリルフェニルエーテル）、ポリエチレンオキシド、ポリエーテルエーテルスル
ホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ（ジ
フェニルシロキサン）、ポリ（ジフェニルフォスファゼン）、ポリスルホン、ポリパ
15 ラフェニレン、ポリビニルアルコール、ポリ（フェニルグリシジルエーテル）、ポリ
（フェニルメチルシロキサン）、ポリ（フェニルメチルフォスファゼン）、ポリフェ
ニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン
、ポリフェニレンスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポ
リベンゾチアゾール、ポリ（ α -メチルスチレン）、ポリスチレン、スチレンー（エ
20 チレンーブチレン）スチレン共重合体、スチレンー（ポリイソブチレン）ー
スチレン共重合体、ポリ1,4-ビフェニレンエーテルエーテルスルホン、ポリアリーレンエ
ーテルスルホン、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル樹脂、ポリエチレン、ポリ
プロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチ
レンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイ
25 ド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリルなどが例示できる。中でも
、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を含む置換基の導入のし易さ、得られた
膜のプロトン伝導度、機械的特性、化学的安定性などの特性を考慮した場合、ポリベ

ンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリスルホン、
 、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリアリーールエーテルスルホン、ポリフェニレン
 スルホン、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレン
 スルフィドスルホン、ポリパラフェニレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケト
 5 ンケトン、シアン酸エステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポ
 リアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジ
 オタクチックポリスチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケ
 トン、ポリエーテルニトリルからなる群から選択される少なくとも1種であることが
 好ましい。さらに、本発明においては、スルホン酸基および／またはスルホン酸基を
 10 含む置換基の導入の容易さ、得られた膜のプロトン伝導度、機械的特性、化学的安定
 性、水素、メタノールなどの燃料遮断性、酸素、空気などの酸化剤遮断性などの特性
 を考慮した場合、炭化水素系高分子化合物が、シンジオタクチックポリスチレン、ポ
 リフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶性芳香族高分子
 化合物であることが好ましい。さらに、高いプロトン伝導度、優れた機械的特性、高
 15 いメタノール遮断性を有することから、ポリフェニレンサルファイドであることがよ
 り好ましい。

本発明のポリフェニレンサルファイドは、具体的には、下記式（3）で表される繰
 り返し構造単位からなる。



20 [式中、Arは下記式（4）～（6）で表される2価の芳香族単位、nは1以上の整
 数]



また前記ポリフェニレンサルファイドのArの一部に、必要に応じて以下の構造単位を含有してもよい。

(1) 芳香族単位の水素原子の一部がアルキル基、フェニル基、アルコキシ基、ニトロ基およびハロゲン基からなる群から選択される少なくとも1つの置換基で置換さ

5 れたもの。

(2) 3官能フェニルスルフィド単位。

(3) 架橋または分岐単位。

本発明のプロトン伝導性高分子膜は、JIS K 7127に準じて測定した破断伸びが10%以上であることが好ましい。より好ましくは15%以上であり、さらに
10 好ましくは20%以上である。破断伸びが10%よりも小さいと、たとえば、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質として使用した場合に、燃料や酸化剤に含まれる水や反応で生成する水を吸収し、膜が膨潤して寸法変形した場合に十分に追従できなくなり、破壊する恐れがある。プロトン伝導性高分子膜の破断伸びを前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高
15 分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類、所望のプロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、などを考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほど破断伸びは低下する傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度と破断伸びを満たすように、イオン交換容量を適正化したプロトン伝導性高分子膜を製造する必要がある。

20 本発明のプロトン伝導性高分子膜のイオン交換容量は、好ましくは0.3ミリ当量/g以上であり、より好ましくは0.5ミリ当量/g以上であり、さらに好ましくは1.0ミリ当量/g以上である。イオン交換容量が、0.3ミリ当量/gよりも低い場合には、所望のプロトン伝導度を発現しない恐れがあり、好ましくない。本発明のプロトン伝導性高分子膜のイオン交換容量には上限値は特にない。しかしイオン交換
25 容量は、0.3ミリ当量/g以上、5.0ミリ当量/g以下であることが好ましい。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の、23℃でのにおけるプロトン伝導度は、好ましくは $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上であり、より好ましくは $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$

以上である。プロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ よりも低い場合には、本発明のプロトン伝導性高分子膜を固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、十分な発電特性を示さない恐れがある。本発明のプロトン伝導性高分子膜の23℃でのプロトン伝導度には上限値は特にない。しかし23℃でのプロトン伝導度としては、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上、 1.0 S/cm 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上、 1.0 S/cm 以下であることがより好ましい。

プロトン伝導性高分子膜のプロトン伝導度を前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類などを考慮して、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基やプロトン伝導性物質の導入量を制御すればよい。

本発明のプロトン伝導性高分子膜のメタノール遮断係数は、メタノール濃度で規格化していないため、測定に使用するメタノール水溶液濃度によって異なる。25℃での64重量%のメタノール水溶液を使用した場合には、好ましくは $3.0 \times 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上、より好ましくは $5.0 \times 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-3} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上である。このメタノール遮断係数が、 $3.0 \times 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ より小さいと、前述したように直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、膜中のメタノール透過に起因して生じる、性能低下が起こりやすくなる傾向を示す。本発明のプロトン伝導性高分子膜の25℃での64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール遮断係数は、 $3.0 \times 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上が好ましいが、上限値は特にない。しかし25℃での64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール遮断係数としては、 $3.0 \times 10^{-4} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上、 $3.0 \times 10^{-1} (\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以下であることがより好ましい。

プロトン伝導性高分子膜のメタノール透過係数を前記範囲に設定するには、プロトン伝導性高分子膜の構成成分である炭化水素系高分子化合物や結晶性芳香族高分子化合物の種類、所望のプロトン伝導度を発現させるために必要なイオン交換容量、など

を考慮して適宜設定する必要がある。基本的には、イオン交換容量が高くなるほどメタノール遮断係数が小さくなる傾向を生じるため、所望のプロトン伝導度とメタノール透過係数を満たすように、スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基やプロトン伝導性物質の導入量を制御すればよい。

- 5 本発明のプロトン伝導性高分子膜は、 γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される少なくとも1種の放射線を照射したものであることが好ましい。放射線を照射し、前記プロトン伝導性高分子膜を改質することによって、プロトン伝導度は向上する傾向を示す。また、メタノール遮断性も向上する場合がある。特に、放射線量、プロトン伝導性高分子膜への透過性、照射時間（工業的な連続照射）などの点
- 10 から、電子線であることが好ましい。

- 前記放射線の照射雰囲気は、空气中、無酸素雰囲気、真空雰囲気のいずれの場合も選択可能であるが、生産性を考慮すると空气中であることが好ましい。本発明においては、放射線照射により、プロトン伝導性高分子膜の劣化が生じない雰囲気を適宜設定すれば良い。また、放射線照射によるプロトン伝導性高分子膜の改質を効率的に実施
- 15 するため、照射雰囲気や膜を加熱してもよい。この際も、プロトン伝導性高分子膜の劣化が生じない条件を適宜設定すればよい。

- 前記放射線の加速電圧は、0.01～5.0 MeVであることが好ましい。加速電圧が0.01 MeVより低いと、プロトン伝導性高分子膜への放射線の透過度が低くなり、膜内部まで均質な膜を得るのが困難になる傾向がある。また、必要な照射線量を確保するのに長時間の照射が必要となり、生産性が著しく低下する傾向がある。5
- 20 .0 MeVを越える場合は、装置が必要以上に大がかりになったり、プロトン伝導性高分子膜の劣化を促進する傾向がある。

- 前記放射線の照射量は10～1000 kGyであることが好ましい。10 kGyよりも照射線量が少ない場合は、十分な照射効果が発現しない傾向がある。また、10
- 25 00 kGyを越える場合は、照射効果が飽和したり、照射時間が長くなったり、プロトン伝導性高分子膜の劣化や特性低下を導く傾向がある。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の厚みは、用途に応じて任意の厚みが選択可能で

ある。膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、実用的な機械的強度を有する範囲で、固体高分子形燃料電池の電解質膜に使用する場合には、燃料および酸化剤の遮断性を有する範囲で、それぞれ薄いほどよい。電解質膜としての特性は、イオン交換容量やプロトン伝導度が同等であれば、厚みが薄くなるほど、膜としての抵抗値が低くなる。したがって、膜の厚みは、好ましくは $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $20 \sim 150 \mu\text{m}$ である。この厚みが、 $5 \mu\text{m}$ より薄い場合は、使用時にピンホールの発生や膜割れが生じやすくなる傾向がある。また、固体高分子形燃料電池の電解質膜として使用した場合に、燃料や酸化剤の遮断性が不十分となり、性能低下の要因となる傾向がある。さらに直接メタノール形燃料電池の電解質膜として使用した場合には、メタノール遮断性が不十分となり、メタノール透過による性能低下の要因となる傾向がある。一方、 $200 \mu\text{m}$ を超える場合は、プロトン伝導性高分子膜の抵抗が大きくなり、性能低下の要因となる傾向がある。

つぎに、本発明の膜-電極接合体について、一例として、図面を引用して説明する。図1は、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した膜-電極接合体の要部断面図である。これは、プロトン伝導性高分子膜1と、1の両側に必要に応じて結着剤層2、3が形成され、さらにその外側に触媒層4、5、拡散層6、7をそれぞれ有する触媒担持ガス拡散電極8、9が配置され、膜-電極接合体10が構成される。触媒担持ガス拡散電極8、9としては、市販の触媒担持ガス拡散電極（米国E-T E K社製、など）を用いる方法が例示できるが、これに限定されるものではない。

本発明において、プロトン伝導性高分子膜1は、前記の本発明のプロトン伝導性高分子膜が使用される。

結着剤層2、3は、同一または異なっていてもよく、必要に応じて形成されてもよく、また、形成されなくてもよい。一般的には、ナフィオンに代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子化合物や、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリイミドなど溶媒溶解性の公知のプロトン伝導性高分子化合物が使用される。これらは、プロトン伝導性高分子膜1と触媒層4、5を接合（接着）するために使用される。これらの材料に対しては、その異

種材料に対する接合性に加え、プロトン伝導性高分子膜と同様に、プロトン伝導性や化学的安定性などが要求される。

触媒層 4, 5 は、同一または異なっているとしてもよく、片側には使用する燃料（水素やメタノールなど）の酸化能を有する触媒が使用される。もう一方には、使用する酸化剤（酸素や空気など）の還元能を有する触媒が使用される。具体的には、活性炭、カーボンナノホーン、カーボンナノチューブなどの高表面積の導電性材料に、白金などの貴金属触媒が担持されたものが使用される。燃料に純水素以外のものを使用する場合には、触媒の被毒を抑制するため、白金の代わりに、白金とルテニウムからなる複合あるいは合金触媒などが使用される。

10 拡散層 6, 7 は、同一または異なっているとしてもよく、カーボンペーパーやカーボンクロスなどの多孔質の導電性材料が使用される。これらは供給される水分や電気化学反応によって生成した水で、気孔が塞がれるのを抑制するため、必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系化合物で撥水処理を施してもよい。一般的には、これらの拡散層 6, 7 上に、前記触媒層 4, 5 がナフィオンに代表されるパーフル
15 オロカーボンスルホン酸系高分子化合物や、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリイミドなど溶媒溶解性の公知のプロトン伝導性高分子化合物をバインダーとして形成され、触媒担持ガス拡散電極 8, 9 が調製され使用される。

本発明の膜-電極接合体 10 において、触媒層 4, 5 の少なくとも一方は、白金およびルテニウム触媒からなることが好ましい。本発明においては、プロトン伝導性高分子膜 1 として、メタノール遮断性の高い材料を使用するため、一方の触媒層 4 で未反応のメタノールが、プロトン伝導性高分子膜 1 を透過して、もう一方の触媒層 5 の触媒を被毒するのを抑制することができ、好ましい。

本発明の膜-電極接合体 10 の製造方法は、公知あるいは任意の方法が選択可能である。一例をあげると、触媒担持ガス拡散電極 8, 9 の触媒層 4, 5 上に、結着剤 2, 3 の構成材料の有機溶媒溶液を塗布した後、溶媒を除去し、プロトン伝導性高分子膜 1 の両面に配置する。その後、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を

使用して、一般的には120～250℃程度のプレス温度でホットプレスし、膜－電極接合体10を調製することができる。また必要に応じて、結着剤2, 3を使用せずに、膜－電極接合体10を調製しても構わない。

つぎに、本発明のプロトン伝導性高分子膜あるいは膜－電極接合体を使用した固体
5 高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）について、一例として、図面を引用して説明する。

図2は、本発明のプロトン伝導性高分子膜あるいは膜－電極接合体を使用した固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）の要部断面図である。

これは、本発明の膜－電極接合体10と、その外側に配置されたセパレーター11
10 , 12に形成された燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込む流路13, 14、の構成よりなるものである。セパレーター11, 12は、導電性および化学的安定性、燃料や酸化剤の遮断性を有するカーボングラファイトや金属のプレートが使用される。また、これらは、必要に応じて、撥水处理や耐食処理が施されていてもよい。セパレーター11, 13の表面には、燃料ガスまたは液体、並びに、酸化剤を送り込
15 む流路13, 14が形成され、固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）が構成される。燃料ガスまたは液体として、水素を主たる成分とするガスやメタノールを主たる成分とするガスまたは液体を一方の流路13に供給し、酸化剤として、酸素を含むガス（酸素あるいは空気）をもう一方の流路14にそれぞれ供給することにより、該固体高分子形燃料電池は作動する。このとき燃料としてメタノールを使用す
20 る場合には、直接メタノール形燃料電池となる。

本発明の固体高分子形燃料電池（直接メタノール形燃料電池）を単独で、あるいは複数積層して、スタックを形成し、使用することや、それらを組み込んだ燃料電池システムとすることもできる。

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜を使用した直接メタノール形燃料電池に
25 ついて、一例として、図面を引用して説明する。

図3は、本発明のプロトン伝導性高分子膜1あるいは膜－電極接合体10からなる直接メタノール形燃料電池の要部断面図である。膜－電極接合体10は、燃料（メタ

ノールあるいはメタノール水溶液)を充填および供給する機能を有する燃料(メタノールあるいはメタノール水溶液)タンク15の両側に必要数が平面状に配置される。さらにその外側には、酸化剤流路14が形成された支持体16が配置され、これらに挟持されることによって、直接メタノール形燃料電池のセル、スタックが構成される

5 。

前記の例以外にも、本発明のプロトン伝導性高分子膜および膜-電極接合体は、特開2001-313046号公報、特開2001-313047号公報、特開2001-93551号公報、特開2001-93558号公報、特開2001-93561号公報、特開2001-102069号公報、特開2001-102070号公報、
10 、特開2001-283888号公報、特開2000-268835号公報、特開2000-268836号公報、特開2001-283892号公報などで公知になっている直接メタノール形燃料電池の電解質膜や膜-電極接合体として、使用可能である。

つぎに、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法について説明する。

15 本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、23℃でのプロトン伝導度 $[S/cm]$ と25℃での所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 $[(cm \cdot 日)/\mu mol]$ の積 $[(S \cdot 日)/\mu mol]$ が、少なくとも下記(A)または(B)のいずれか一方をみたすプロトン伝導性高分子膜の製造方法であって、炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることが好ましい。
20

(A) 10重量%メタノール水溶液に対する値が、 $2.5 \times 10^{-4} (S \cdot 日)/\mu mol$ 以上

(B) 64重量%メタノール水溶液に対する値が、 $4.5 \times 10^{-5} (S \cdot 日)/\mu mol$ 以上

25 また、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜の製造方法であって、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることが好ましい。ここで、非晶相へのスル

ホン酸基の導入は、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムの結晶相にスルホン酸基がまったく導入されないということではなく、スルホン酸基の導入後において、フィルム中に結晶相が残存していることを意味するものである。

- 本発明において、前記炭化水素系高分子化合物や結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムの厚さは、用途に応じて任意の厚さを選択することが可能である。均一にフィルム内部までスルホン酸基を導入することや、プロトン伝導性高分子膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、フィルム厚みは薄い程良い。一方、メタノール遮断性やハンドリング性を考慮すると、フィルム厚みは薄すぎると好ましくない。これらを考慮すると、フィルムの厚みは、1.2～350 μm であるのが好ましい。
- 前記フィルムの厚さが1.2 μm より薄いと、製造が困難であるとともに、加工時にシワになったり、破損が生じるなどハンドリング性がわるくなる傾向があり、350 μm をこえると、内部まで均一にスルホン化するのが困難になるとともに、得られたプロトン伝導性高分子膜の内部抵抗も大きくなり、プロトン伝導度が低下する恐れがある。
- スルホン化剤としては、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、三酸化硫黄トリエチルフォスフェート、濃硫酸、トリメチルシリルクロロサルフェート、トリメチルベンゼンスルホン酸などの公知のスルホン化剤などが使用できる。工業的入手の容易さ、スルホン酸基の導入の容易さや得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮すると、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、濃硫酸からなる群から選択させる少なくとも1種であることが好ましい。とくに本発明においては、スルホン酸基の導入の容易さや得られた膜の特性、工業的入手の容易さなどから、クロロスルホン酸を使用するのがより好ましい。

- また、反応系を適正化することによって、フリーデルクラフツ反応にしたがって、塩化アルミニウムなどの触媒存在下で、プロパンサルトンや1,4-ブタンサルトンなどの環状含硫黄化合物と炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位を接触させて、スルホプロピル基やスルホブチル基などのスルホン酸基を含む置換基を導入する方法なども使用することができる。

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、前記高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させて製造することが好ましい。本発明においては、炭素数 3 以上のハロゲン化物を使用するのが好ましい。これらは、炭化水素系化合物のスルホン化時に一般的に使用されている、ジクロロメタンや 1, 2-ジクロロエタンなどの炭素数 2 以下のハロゲン化物を使用するのと比較して、沸点が高く、揮発しにくいため、溶媒の揮発防止や揮発した溶媒の回収のためなどの付帯設備が必要とならず、付帯設備に係る製造コストを低減することが可能となる。また、得られたプロトン伝導性高分子膜のメタノール遮断性が低下しにくくなり、高いプロトン伝導度と高いメタノール遮断性が両立したプロトン伝導性高分子膜を得ることができる。特に、ポリフェニレンサルファイドなどの結晶性高分子化合物からなるフィルムを使用した場合には、製造過程におけるフィルムの劣化が生じにくく、プロトン伝導度やメタノール遮断性、機械的特性が優れたプロトン伝導性高分子膜が得ることができ、好ましい。

本発明に使用可能な炭素数 3 以上のハロゲン化物としては、たとえば、炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用する場合には、従来から使用されているジクロロメタンや 1, 2-ジクロロエタンなどの低炭素数のハロゲン化炭化水素の代わりに、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-ヨードプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-ヨードブタン、2-ヨードブタン、1-ヨード-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-ヨードペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、1-ヨードヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン、ヨードシクロヘキサンなどが例示できる。特に使用する溶媒の扱いやすさ、得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮すると、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘ

キサンおよびプロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。更に工業的な入手のし易さから1-クロロプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-クロロヘキサン、クロシクロヘキサンから選択される少なくとも1種であることが好ましい。前記溶媒のなかでも、工業的入手の容易さや得られるプロトン伝導性高分子膜の特性などの点から、1-クロロブタンが好ましい。

スルホン化剤の使用量としては、炭化水素系高分子化合物中の芳香族単位に対して、0.5~30当量、さらには0.5~15当量であるのが好ましい。スルホン化剤の使用量が、0.5当量よりも少ない場合には、スルホン酸基の導入量が少なくなったり、導入に要する時間が長くなるなどの傾向がある。一方、30当量を超える場合には、高分子フィルムが化学的に劣化し、得られるプロトン伝導性高分子膜の機械的強度が低下し、ハンドリングが困難となったり、スルホン酸基の導入量が多くなりすぎて、メタノール遮断性が低下するなど、かえってプロトン伝導性高分子膜の実用的な特性が損なわれる傾向がある。

溶媒中のスルホン化剤の濃度は、スルホン酸基の目標とする導入量や反応条件（温度・時間）を勘案して適宜設定すればよい。具体的には、0.1~10重量%であることが好ましく、より好ましい範囲は、0.2~5重量%である。0.1重量%より低いとスルホン化剤と高分子化合物中の芳香族単位とが接触しにくくなり、所望のスルホン酸基が導入できなかったり、導入するのに時間がかかりすぎたりする傾向がある。一方、10重量%をこえるとスルホン酸基の導入が不均一となったり、得られたプロトン伝導性高分子膜の機械的特性が損なわれる傾向がある。

また、接触させる際の反応温度、反応時間についてはとくに限定はないが、0~100℃、さらには10~30℃、0.5時間以上、さらには2~100時間の範囲で設定するのが好ましい。反応温度が、0℃より低い場合は、設備上冷却等の措置が必要になるとともに、反応に必要以上の時間がかかる傾向があり、100℃をこえると反応が過度に進行したり、副反応を生じたりして、膜の特性を低下させる傾向がある。また、反応時間が、0.5時間より短い場合は、スルホン化剤と高分子化合物中の

芳香族単位との接触が不十分となり、所望のスルホン酸基が導入しにくくなる傾向があり、反応時間が100時間をこえる場合は、生産性が著しく低下する傾向を示すとともに、膜特性の大きな向上は期待できなくなる傾向がある。実際には、使用するスルホン化剤や溶媒などの反応系、目標とする生産量などを考慮して、所望の特性を有するプロトン伝導性高分子膜を効率的に製造することができるように設定すればよい。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、上記のスルホン酸基の導入工程の後、未反応のスルホン化剤や溶媒の除去を行うため、水洗することが好ましい。このとき、スルホン酸基の導入工程後のプロトン伝導性高分子膜を回収することなく、連続的に水洗を行い、適切な条件で乾燥を実施し、プロトン伝導性高分子膜を得ることが好ましい。また、水洗の代わりに、水酸化ナトリウム水溶液などで中和洗浄した後、酸処理を行って、プロトン伝導性高分子膜を得ても良い。

また、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させて製造することが好ましい。この場合、スルホン酸基の導入工程が、乾式処理となり、スルホン化に溶媒を使用することなく、原材料や再生処理に係る工程や費用を低減できる。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、連続的に実施してもよい。すなわち、被処理物である炭化水素系高分子化合物からなるフィルムを連続的にスルホン化剤との反応槽に供給し、さらに必要に応じて、洗浄工程や乾燥工程を連続的に実施してもよく、途中過程において、プロトン伝導性高分子膜の精製や回収を実施する必要はない。この方法によって、プロトン伝導性高分子膜の生産性が向上する。

本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、高分子フィルムを反応槽内でスルホン化剤と接触させることによって、フィルム（膜）形状のままスルホン酸基を導入することができる。したがって、従来の均一反応系でスルホン化高分子を合成した後、膜形状に加工する方法と比較して、反応物の回収・精製・乾燥などの工程、溶媒へのスルホン化高分子の溶解や支持体への塗布、溶媒除去などの工程が省略できるため

好ましい。さらに、フィルムを連続供給するため、その生産性は著しく向上する。

また、反応槽に浸漬したフィルムに付着および／または包含されたスルホン化剤を除去・洗浄することを連続的に実施することにより、スルホン化剤による周辺機器の腐食の防止やフィルムのハンドリング性が改善する。除去・洗浄の条件は、使用する

5 スルホン化剤や炭化水素系高分子化合物の種類を考慮して適宜設定すればよいが、水洗により、残存したスルホン化剤を不活性化したり、アルカリを使用して中和処理してもよい。

さらに、得られたプロトン伝導性高分子膜を連続して乾燥することによって、プロトン伝導性高分子膜を実際に使用可能な形態で回収することができる。乾燥条件は、

10 使用する高分子フィルムの種類や得られるプロトン伝導性高分子膜の特性を考慮して適宜設定すればよい。スルホン酸基が強い親水性を示すため、洗浄過程において、含水して著しく膨潤している恐れがある。そのため、乾燥時に収縮し、皺や脹れなどの凹凸が生じる恐れがある。したがって、乾燥時にはプロトン伝導性高分子膜の面方向に適度なテンションをかけて乾燥することが好ましい。また、急激な乾燥を抑制する

15 ため、湿度の調節下で徐々に乾燥してもよい。

使用するスルホン化剤やスルホン化の反応条件によっては、例えば、炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した場合、高分子フィルム中のスルフィド単位 ($-S-$) がスルホキシド単位 ($-SO-$) やスルホン単位 ($-SO_2-$) に酸化されたり、また、スルホキシド単位 ($-SO-$) がスルホン単位 ($-SO_2-$) に酸化されたり、また、フェニレン単位の水素が $-Cl$ などの置換基で置換される副反応が生じる可能性がある。しかし、得られたプロトン伝導性高分子膜の特性を著しく低下させるものでなければ、前記副反応の結果生じた構造単位が含まれていても構わない。

20

さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜の製造方法は、前記方法で得られたプロトン伝導性高分子膜に、 γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される

25 少なくとも1種の放射線を照射することが好ましく、その照射量は $10 \sim 1000 \text{ kGy}$ であることが好ましい。

また、本発明の製造方法により製造されるプロトン伝導性高分子膜を製造する際に、その高分子膜に、可塑剤、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、滑剤、表面活性剤、各種フィラーなどの添加剤を適量含有させてもよい。

5 〔実施例〕

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

<イオン交換容量の測定方法>

- 10 プロトン伝導性高分子膜（約10mm×40mm）を25℃での塩化ナトリウム飽和水溶液20mLに浸漬し、ウォーターバス中で60℃、3時間反応させる。25℃まで冷却し、次いで膜をイオン交換水で十分に洗浄し、塩化ナトリウム飽和水溶液および洗浄水をすべて回収する。この回収した溶液に、指示薬としてフェノールフタレイン溶液加え、0.01Nの水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定し、イオン交換容量
- 15 を算出する。

<プロトン伝導度の測定方法>

- イオン交換水中に保管したプロトン伝導性高分子膜（約10mm×40mm）を取り出し、膜表面の水をろ紙で拭き取る。2極非密閉系のテフロン（登録商標）製のセルに膜を設置し、さらに白金電極を電極間距離30mmとなるように、膜表面（同一
- 20 側）に設置した。23℃での膜抵抗を、交流インピーダンス法（周波数：42Hz～5MHz、印可電圧：0.2V）により測定し、プロトン伝導度を算出する。

<メタノール遮断性の測定方法>

- 25℃の環境下で、ビードレックス社製膜透過実験装置を使用して、プロトン伝導性高分子膜でイオン交換水と所定濃度のメタノール水溶液を隔離する。所定時間経過
- 25 後にイオン交換水側に透過したメタノールを含む溶液を採取し、ガスクロマトグラフでメタノール含有量を定量する。この定量結果から、メタノール透過速度を求め、メタノール透過係数およびメタノール遮断係数を算出する。メタノール透過係数および

メタノール遮断係数は、以下の数式1及び数式2にしたがって算出する。

〔数式1〕

メタノール透過係数 $[\mu\text{mol} / (\text{cm} \cdot \text{日})]$
=メタノール透過量 $(\mu\text{mol}) \times \text{膜厚} (\text{cm}) / [\text{膜面積} (\text{cm}^2) \times \text{透過時間} (\text{日})]$

5 〔数式2〕

メタノール遮断係数 $[(\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}]$
= $1 / [\text{メタノール透過係数} (\mu\text{mol} / (\text{cm} \cdot \text{日}))]$

＜機械的特性（破断強度および破断伸び）の測定方法＞

- 10 JIS K 7127の方法に準じてプロトン伝導性高分子膜の破断強度および破断伸びを測定方法する。プロトン伝導性高分子膜（幅：約10mm）を用いて、チャック間距離30mm、引張速度：20mm/分の条件で $n=5$ 測定する。破断伸びについては、平均値と最大値を記録する。

＜寸法安定性＞

- 15 プロトン伝導性高分子膜（約40mm×10mm）の中央部分に約20mm間隔の測定点をマーキングする。その膜を、25℃の環境下でイオン交換水または64重量%メタノール水溶液中に2時間浸漬する。その後、測定点間の距離を測定し、寸法変化率を算出する。

＜X線回折の測定方法＞

- 20 （株）島津製作所製X線回折装置を使用して、使用X線がCu・K α 線、X線強度が30kV、100mA、角度域が $2\theta=5\sim50^\circ$ 、走査速度が $2^\circ/\text{分}$ の条件で、プロトン伝導性高分子膜のX線回折測定を実施する。

＜結晶性＞

- 25 前記X線回折測定により得られたX線回折パターンから、以下の基準によって結晶性の有無を確認する。

○：X線回折測定によりシャープなピークが確認できる。

×：X線回折測定によりシャープなピークが確認できない。

(実施例 1)

炭化水素系高分子化合物として、ポリフェニレンサルファイドを使用した。

ガラス容器に、1-クロロブタン 729 g、クロロスルホン酸 3.65 g を秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、厚み：50 μm ）を 1.69 g 秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬し、室温で 20 時間、放置した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 2 当量）。室温で 20 時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

10 洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを 23℃ に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度 98%、80%、60% および 50% の湿度調節下で、それぞれ 30 分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（80 mm×80 mm、厚み：51 μm ）を得た。

15 このプロトン伝導性高分子膜の各種特性を上述の方法で測定した。

この膜の特性評価の結果を表 1～5 および図 4 に示す。

(実施例 2)

1-クロロブタン量を 721 g、クロロスルホン酸量を 5.40 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを 1.67 g とした以外は、実施例 1 と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 3 当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：53 μm ）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3, 5 および図 5 に示す。

(実施例3)

1-クロロブタン量を716 g、クロロスルホン酸量を7.16 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを1.66 gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して4当量）
5）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：54 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表1, 2, 5および図6に示す。

(実施例4)

1-クロロブタン量を734 g、クロロスルホン酸量を11.00 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを1.70 gとした以外は、実施例1と同様にした（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して6当量）
10）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：78 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表1～3に示す。

15 (実施例5)

1-クロロブタン量を746 g、クロロスルホン酸量を14.93 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを1.73 gとした以外は、実施例1と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して8当量）
20）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：93 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表1～3に示す。

(実施例6)

1-クロロブタン量を712 g、クロロスルホン酸量を17.80 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを1.65 gとした以外は、実施例1と同様に実施した（
25 クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して10当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：100 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 7)

1-クロロブタン量を 5.83 g、クロロスルホン酸量を 5.83 g、ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、厚み：25 μm ）を
5 1.35 g とした以外は、実施例 1 と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 4 当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：32 μm ）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1，2 に示す。

10 (実施例 8)

1-クロロブタン量を 5.95 g、クロロスルホン酸量を 7.44 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを 1.38 g とした以外は、実施例 7 と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 5 当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み
15 : 35 μm ）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1，2 に示す。

(実施例 9)

1-クロロブタン量を 5.78 g、クロロスルホン酸量を 8.67 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを 1.34 g とした以外は、実施例 7 と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 6 当量
20 : 40 μm ）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 10)

1-クロロブタン量を 587 g、クロロスルホン酸量を 11.74 g、ポリフェニレンサルファイドフィルムを 1.36 g とした以外は、実施例 7 と同様に実施した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して 8 当量）。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：42 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 11)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜に、加速電圧 4.6 MeV、照射線量 500 kGy、電流 20 mA の電子線を照射した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：83 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1，2 に示す。

(実施例 12)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜の代わりに、実施例 5 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を使用した以外は、実施例 11 と同様に実施した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：93 μm）は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

20 (実施例 13)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜の代わりに、実施例 6 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を使用した以外は、実施例 11 と同様に実施した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜（80 mm×80 mm、厚み：104 μm）は、膜形状を維持していた。

25 この膜の特性評価の結果を表 1，2 に示す。

(実施例 1 4)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜の代わりに、
実施例 8 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を使用した以外
は、実施例 1 1 と同様に実施した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド
5 膜 (80 mm×80 mm、厚み：36 μ m) は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 1 5)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜の代わりに、
実施例 9 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を使用した以外
10 は、実施例 1 1 と同様に実施した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド
膜 (80 mm×80 mm、厚み：41 μ m) は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 1 6)

実施例 4 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜の代わりに、
15 実施例 1 0 に従って得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイド膜を使用した以
外は、実施例 1 1 と同様に実施した。得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイ
ド膜 (80 mm×80 mm、厚み：48 μ m) は、膜形状を維持していた。

この膜の特性評価の結果を表 1～3 に示す。

(実施例 1 7)

20 500 mL のガラス容器に、ポリフェニレンサルファイドフィルム (東レ株式会社
製、商品名：トレリナ、厚み：50 μ m) を 1.0 g 秤量し、滴下漏斗で三酸化硫黄
溶液を 1.5 g 滴下した。ウォーターバスで 60℃ に加温し、三酸化硫黄を気化させ
て、ポリフェニレンサルファイドフィルムと接触させた。この状態で 30 分放置した
後、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

25 洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを 23℃ に調温した恒温恒湿器内で
、相対湿度 98%、80%、60% および 50% の湿度調節下で、それぞれ 30 分間
放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入さ

れたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（50mm×50mm、厚み：70μm）を得た。

この膜の特性評価の結果を表1，2，5および図7に示す。

（比較例1）

- 5 非炭化水素系高分子化合物からなるスルホン酸基含有膜として、デュポン社製ナフイオン115を使用した。

この膜の特性評価結果を表1，2，4に示す。

（比較例2）

- 10 500mLのセパラブルフラスコ中で、15gの1，4-ポリフェニレンサルファイド（アルドリッチ社製、数平均分子量：10，000）を300mLのクロロスルホン酸に溶解させた。氷冷して、反応温度5℃で60分間攪拌した。ついで、反応液を20℃にして、発煙硫酸（15%SO₃）を100mL滴下し、300分間攪拌して、1，4-ポリフェニレンサルファイドと発煙硫酸とを反応させた。この反応溶液を、2kgの氷と600mLの硫酸（30重量%）の混合物中に攪拌しながら添加した。
15 。沈殿物を煮沸したイオン交換水中で洗浄水が中性になるまで、イオン交換水を交換しながら洗浄（イオン交換水の交換10回、のべ洗浄時間80時間）し、沈殿物をろ過により回収した。80℃で3時間乾燥し、スルホン化ポリフェニレンサルファイドを得た。

- 20 得られたスルホン化ポリフェニレンサルファイドの20重量%のN-メチル-2-ピロリドン溶液を調製し、ガラスシャレー上に流延させて、150℃で減圧乾燥したが、自己支持性のある膜形状とはならず、イオン交換容量以外の特性評価は実施できなかった。

この膜の特性評価の結果を表1に示す。

（比較例3）

- 25 900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.72gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。ポリフェニレンサルファイドフィルム（東レ株式会社製、商品名：トレリナ、厚み：50μm）を2.21g秤量し、

クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

- 5 洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド膜）（50mm×50mm、厚み：110μm）を得た。

- 10 この膜の特性評価の結果を表1～5および図8に示す。

（比較例4）

- ポリフェニレンサルファイド（大日本インキ工業株式会社製、商品名：DIC-PPS FZ-2200-A5）100重量部に対し、可塑剤として、トリクレジルフ
15 オスフェート（大八化学工業株式会社製、商品名：TCP）を2重量部添加し、280℃で加熱した二軸押出機で熔融混合し、所定の混合物のペレットを得た。これをスクリー温度290℃、Tダイ温度320℃の押出機で熔融押出し、厚み50μmのフィルムを得た。

- 900mLのマヨネーズ瓶に、ジクロロメタン945g、クロロスルホン酸4.7
20 2gを秤量し、クロロスルホン酸溶液を調製した。前記の方法で得られたポリフェニレンサルファイドからなるフィルムを2.21g秤量し、クロロスルホン酸溶液に浸漬接触させ、室温で20時間放置した（クロロスルホン酸添加量は、ポリフェニレンサルファイドの芳香族単位に対して2当量）。室温で20時間放置後に、ポリフェニレンサルファイドフィルムを回収し、イオン交換水で中性になるまで洗浄した。

- 洗浄後のポリフェニレンサルファイドフィルムを23℃に調温した恒温恒湿器内で
25 、相対湿度98%、80%、60%および50%の湿度調節下で、それぞれ30分間放置してフィルムを乾燥し、プロトン伝導性高分子膜として、スルホン酸基が導入されたポリフェニレンサルファイド膜（以下、スルホン化ポリフェニレンサルファイド

膜) (80mm×80mm、厚み: 60μm) を得た。

この膜の特性評価結果を表1～5および図9に示す。

表1 プロトン伝導性高分子膜のイオン交換容量およびプロトン伝導度

	イオン交換容量(ミリ当量/g)	プロトン伝導度(S/cm)
実施例1	0.5	2.8×10^{-2}
実施例2	1.0	2.4×10^{-2}
実施例3	1.1	3.7×10^{-2}
実施例4	1.3	4.5×10^{-2}
実施例5	1.5	3.6×10^{-2}
実施例6	1.8	7.0×10^{-2}
実施例7	1.2	1.7×10^{-2}
実施例8	1.2	2.8×10^{-2}
実施例9	1.5	4.8×10^{-2}
実施例10	1.6	5.3×10^{-2}
実施例11	1.4	2.7×10^{-2}
実施例12	1.8	5.0×10^{-2}
実施例13	2.1	7.2×10^{-2}
実施例14	1.7	3.7×10^{-2}
実施例15	1.8	4.9×10^{-2}
実施例16	2.0	6.2×10^{-2}
実施例17	0.9	2.5×10^{-2}
比較例1	0.9	5.8×10^{-2}
比較例2	1.6	—
比較例3	1.5	7.7×10^{-2}
比較例4	1.5	6.5×10^{-2}

表2 プロトン伝導性高分子膜のメタノール遮断係数およびプロトン伝導度とメタノール遮断係数の積

	メタノール遮断係数($\text{cm} \cdot \text{日} / \mu \text{mol}$)				プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積($\text{S} \cdot \text{日} / \mu \text{mol}$)			
	3.2wt%	10wt%	13.3wt%	27.5wt%	64wt%	3.2wt%	10wt%	13.3wt%
実施例1	—	$>10^{-1}$	—	—	$>10^{-1}$	—	$>2.8 \times 10^{-3}$	—
実施例2	—	—	—	—	$>10^{-1}$	—	—	—
実施例3	—	—	—	—	1.6×10^{-2}	—	—	—
実施例4	1.3×10^{-1}	2.6×10^{-2}	2.5×10^{-2}	1.1×10^{-2}	5.4×10^{-3}	5.9×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.1×10^{-3}
実施例5	3.2×10^{-2}	8.9×10^{-3}	7.3×10^{-3}	3.6×10^{-3}	8.4×10^{-4}	1.2×10^{-3}	3.2×10^{-4}	2.6×10^{-4}
実施例6	—	5.2×10^{-3}	—	—	8.9×10^{-4}	—	3.6×10^{-4}	—
実施例7	—	—	—	—	2.3×10^{-2}	—	—	—
実施例8	—	3.4×10^{-2}	—	—	7.4×10^{-3}	—	9.5×10^{-4}	—
実施例9	2.5×10^{-2}	7.6×10^{-3}	5.7×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.6×10^{-4}	2.7×10^{-4}
実施例10	—	—	—	—	8.6×10^{-4}	—	—	—
実施例11	7.1×10^{-2}	3.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}	2.9×10^{-3}	1.9×10^{-3}	8.1×10^{-4}	5.4×10^{-4}
実施例12	1.9×10^{-2}	7.4×10^{-3}	5.3×10^{-3}	3.3×10^{-3}	1.1×10^{-3}	9.5×10^{-4}	3.7×10^{-4}	2.7×10^{-4}
実施例13	1.2×10^{-2}	3.9×10^{-3}	3.6×10^{-3}	1.4×10^{-3}	6.6×10^{-4}	8.6×10^{-4}	2.8×10^{-4}	2.6×10^{-4}
実施例14	4.3×10^{-2}	2.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	8.0×10^{-3}	3.0×10^{-3}	1.6×10^{-3}	8.1×10^{-4}	5.2×10^{-4}
実施例15	3.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.0×10^{-2}	4.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	1.6×10^{-3}	6.9×10^{-4}	4.9×10^{-4}
実施例16	1.7×10^{-2}	6.7×10^{-3}	3.9×10^{-3}	2.3×10^{-3}	8.2×10^{-4}	1.1×10^{-3}	4.2×10^{-4}	2.4×10^{-4}
比較例1	9.2×10^{-3}	2.3×10^{-3}	1.4×10^{-3}	7.4×10^{-4}	2.4×10^{-4}	5.3×10^{-4}	1.3×10^{-4}	8.7×10^{-5}
比較例3	—	2.6×10^{-3}	—	—	3.8×10^{-4}	—	2.0×10^{-4}	—
比較例4	—	3.7×10^{-3}	—	—	5.2×10^{-4}	—	2.4×10^{-4}	—

5

10

15

20

25

表3 プロトン伝導性高分子膜の機械的特性

	破断強度(MPa)	破断伸び(平均値)(%)	破断伸び(最大値)(%)
実施例1	145	40	52
実施例2	83	20	24
実施例4	62	16	23
実施例5	59	12	16
実施例6	60	17	25
実施例9	57	20	41
実施例10	55	18	29
実施例12	63	12	17
実施例14	59	25	52
実施例15	57	17	30
実施例16	55	15	22
比較例3	51	9	12
比較例4	38	11	20

表4 プロトン伝導性高分子膜の寸法変化率

	寸法変化率(%)	
	イオン交換水	64重量%メタノール
実施例1	0	0.4
比較例1	12	44
比較例3	10	20
比較例4	9	22

表5 プロトン伝導性高分子膜の結晶性

	結晶性の有無
実施例1	○
実施例2	○
実施例3	○
実施例17	○
比較例3	×
比較例4	×

5

表1～表5の実施例1～17と比較例1、3、4の比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜と、同オーダーのプロトン伝導性を有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質として有用であることが明らかとなった。また、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜よりも優れたメタノール遮断係数を有し、直接メタノール形燃料電池の電解質として有用であることが明らかとなった。さらに、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜と比較して、プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が大きく、プロトン伝導度とメタノール遮断性が両立した特性を有することが示された。よって、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、直接メタノール形燃料電池の電解質として有用であることが明らかとなった。

15

表3の実施例1、2、4～6、9、10、12、14～16と比較例3、4の比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜と比較して、優れた破断強度および破断伸びを有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質として有用であることが明らかとなった。

20

表4の実施例1と比較例1、3、4の比較から、本発明のプロトン伝導性高分子膜は、従来のプロトン伝導性高分子膜と比較して、イオン交換水および64重量%メタノール水溶液に対する寸法安定性が高く、ハンドリング性に優れることが示された。よって、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質として有用であることが明らかとなった。

25

図4～図9のX線回折および表5の結晶性評価の結果から、実施例1～3および17の本発明のプロトン伝導性高分子膜は、結晶性ピークを有し、結晶相が残存していることが明らかとなった。これらに対して、図8および図9のX線回折の測定結果から、比較例3および4の従来のプロトン伝導性高分子膜は、結晶性ピークが観察されず、結晶相がほとんど残存していないことが明らかとなった。

さらに、比較例2の従来のプロトン伝導性高分子膜は、自己支持性のある膜が取得できないと共に、その製造に90時間もの時間を要するが、実施例1の本発明のプロトン伝導性高分子膜は、約24時間で製造可能であり、本発明は生産性の面からも優れている。すなわち、本発明の製造方法は、より簡便な方法で、実用的なハンドリング性を有するプロトン伝導性高分子膜を得ることができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、プロトン伝導度とメタノール遮断係数の積が特定値以上であるプロトン伝導性高分子膜、あるいは、イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜によって、優れたプロトン伝導度と高いメタノール遮断性を発現することが可能となった。

これらは、優れたプロトン伝導度、高いメタノール遮断性、優れた機械的特性などを有し、固体高分子形燃料電池や直接メタノール形燃料電池の電解質として有用である。

請求の範囲

1. 23℃でのプロトン伝導度 [S/cm] と25℃での所定濃度のメタノール水溶液に対するメタノール遮断係数 [$(\text{cm} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$] の積 [$(\text{S} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$] が、少なくとも下記 (A) または (B) のいずれか一方をみたすプロトン伝導性高分子膜。
5
(A) 10重量%メタノール水溶液に対する値が、 $2.5 \times 10^{-4} (\text{S} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上
(B) 64重量%メタノール水溶液に対する値が、 $4.5 \times 10^{-5} (\text{S} \cdot \text{日}) / \mu\text{mol}$ 以上
10
2. イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜。
3. プロトン伝導性高分子膜が、スルホン酸基を含有する請求の範囲第1項または第2項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
- 15 4. プロトン伝導性高分子膜が、炭化水素系高分子化合物からなる請求の範囲第1項～第3項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
5. 炭化水素系高分子化合物が、結晶性芳香族高分子化合物からなる請求の範囲第4項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
6. 結晶性芳香族高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求の範囲
20 第5項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
7. JIS K 7127に準じて測定される破断伸びが10%以上である請求の範囲第1項～第6項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
8. 23℃でのプロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-3} \text{S}/\text{cm}$ 以上である請求の範囲第1項～第7項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜。
- 25 9. 23℃でのプロトン伝導度が $1.0 \times 10^{-2} \text{S}/\text{cm}$ 以上である請求の範囲第8項に記載のプロトン伝導性高分子膜。

10. 25℃での64重量%のメタノール水溶液におけるメタノール遮断係数が、
3. 0×10^{-4} (cm・日) / μmol 以上である請求の範囲第1項～第9項のい
れか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜。

11. γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択させる少なくとも1種
5 の放射線を照射した請求の範囲第1項～第10項のいずれか一項に記載のプロトン伝
導性高分子膜。

12. 放射線の照射量が、10～1000 kGyである請求の範囲第11項に記載
のプロトン伝導性高分子膜。

13. 請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子
10 膜を使用した膜-電極接合体。

14. 膜-電極接合体の少なくとも一方の触媒層が、白金およびルテニウム触媒か
らなる請求の範囲第13項に記載の膜-電極接合体。

15. 請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子
膜、あるいは、請求の範囲第13項または第14項に記載の膜-電極接合体、を使用
した固体高分子形燃料電池。

16. 請求の範囲第1項～第12項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子
膜、あるいは、請求の範囲第13項または第14項に記載の膜-電極接合体、を使用
した直接メタノール形燃料電池。

17. 23℃でのプロトン伝導度 [S/cm] と25℃での所定濃度のメタノール
20 水溶液に対するメタノール遮断係数 [(cm・日) / μmol] の積 [(S・日) /
 μmol] が、少なくとも下記 (A) または (B) のいずれか一方をみたすプロトン
伝導性高分子膜の製造方法であって、炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、
スルホン化剤とを接触させることによるプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

(A) 10重量%メタノール水溶液に対する値が、 2.5×10^{-4} (S・日) / μm
25 o 1 以上

(B) 64重量%メタノール水溶液に対する値が、 4.5×10^{-5} (S・日) / μm
o 1 以上

18. イオン交換容量が0.3ミリ当量/g以上であり、かつ、結晶相を有するプロトン伝導性高分子膜の製造方法であって、結晶性炭化水素系高分子化合物からなるフィルムと、スルホン化剤とを接触させることによるプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

5 19. 炭化水素系高分子化合物が、結晶性炭化水素系高分子化合物である請求の範囲第17項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

20. 炭化水素系高分子化合物が、ポリフェニレンサルファイドである請求の範囲第17項～第19項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

10 21. スルホン化剤が、クロロスルホン酸、発煙硫酸、三酸化硫黄、濃硫酸からなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第17項～第20項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

22. フィルムと、スルホン化剤とを溶媒存在下で接触させる請求の範囲第17項～第21項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

15 23. 溶媒が、炭素数3以上のハロゲン化物である請求の範囲第22項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

24. 溶媒が、1-クロロプロパン、1-ブロモプロパン、1-クロロブタン、2-クロロブタン、1-クロロ-2-メチルプロパン、1-ブロモブタン、2-ブロモブタン、1-ブロモ-2-メチルプロパン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサンおよびブロモシクロヘキサンからなる群から選択される少なくとも1種である請求の範囲第22項
20 または第23項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

25. 溶媒が、1-クロロブタンである請求の範囲第22項～第24項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

26. スルホン化剤が三酸化硫黄であって、三酸化硫黄を含むガスと炭化水素系高分子化合物からなるフィルムとを接触させる請求の範囲第17項～第21項のいずれ
25 か一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

27. さらに γ 線、電子線およびイオンビームからなる群から選択される少なくとも1種の放射線を照射する前記請求の範囲第17項～第26項のいずれか一項に記載のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

28. 放射線の照射量が、10～1000 kGyである請求の範囲第27項に記載
5 のプロトン伝導性高分子膜の製造方法。

10

15

20

25

1 / 9

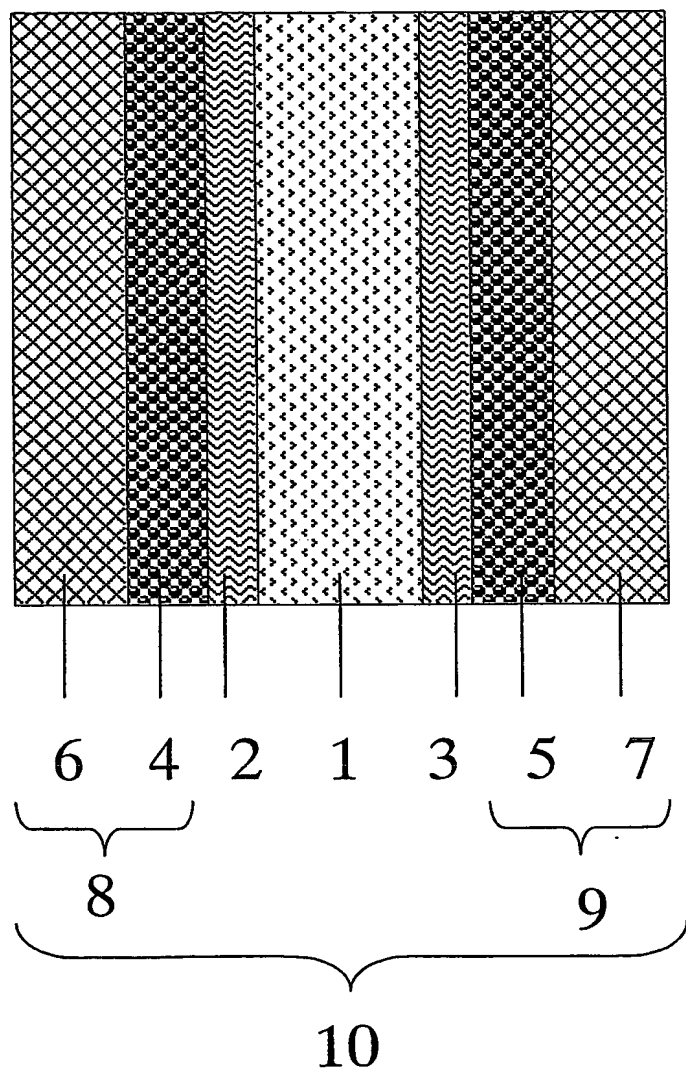


FIG. 1

2 / 9

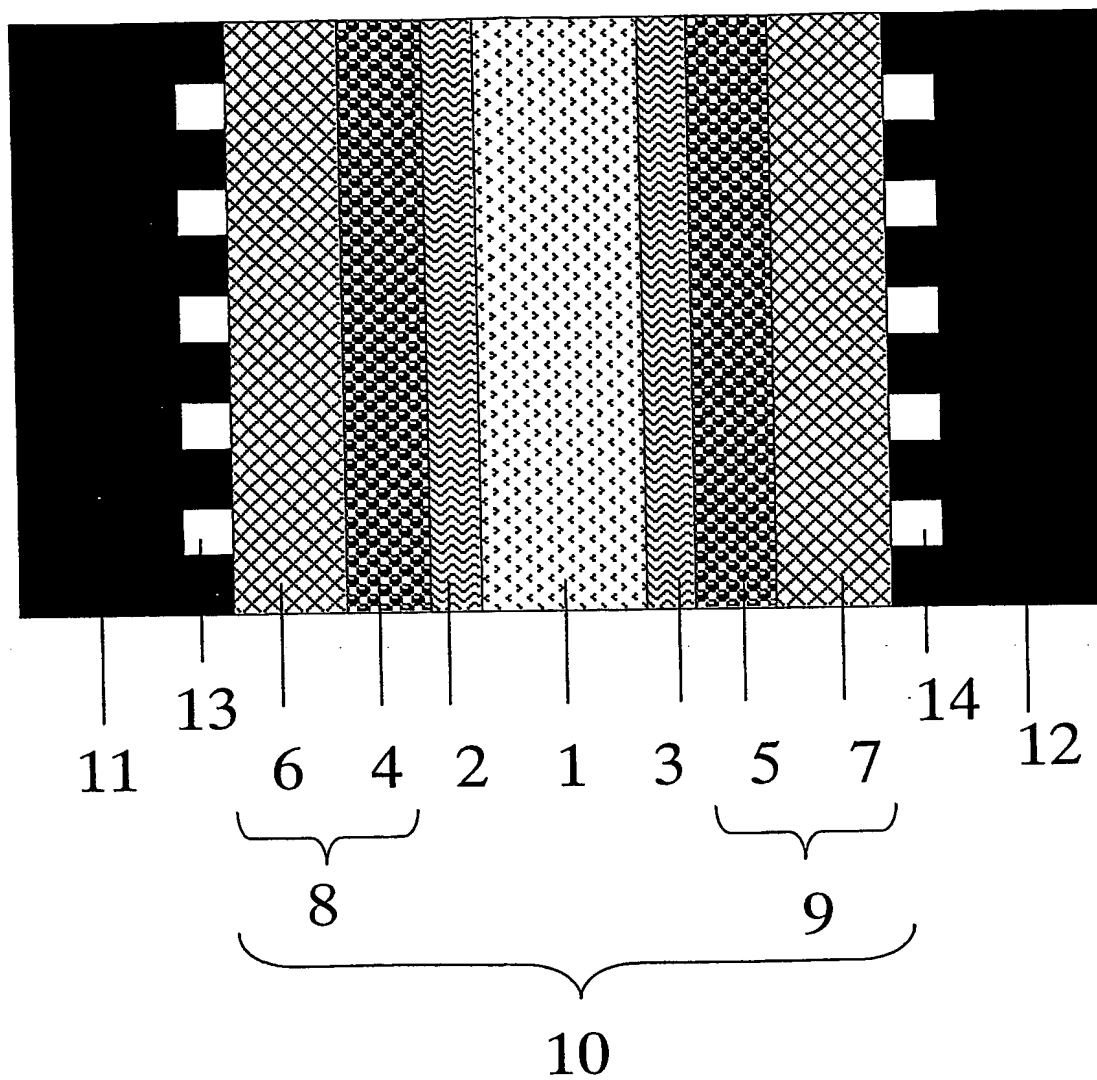


FIG. 2

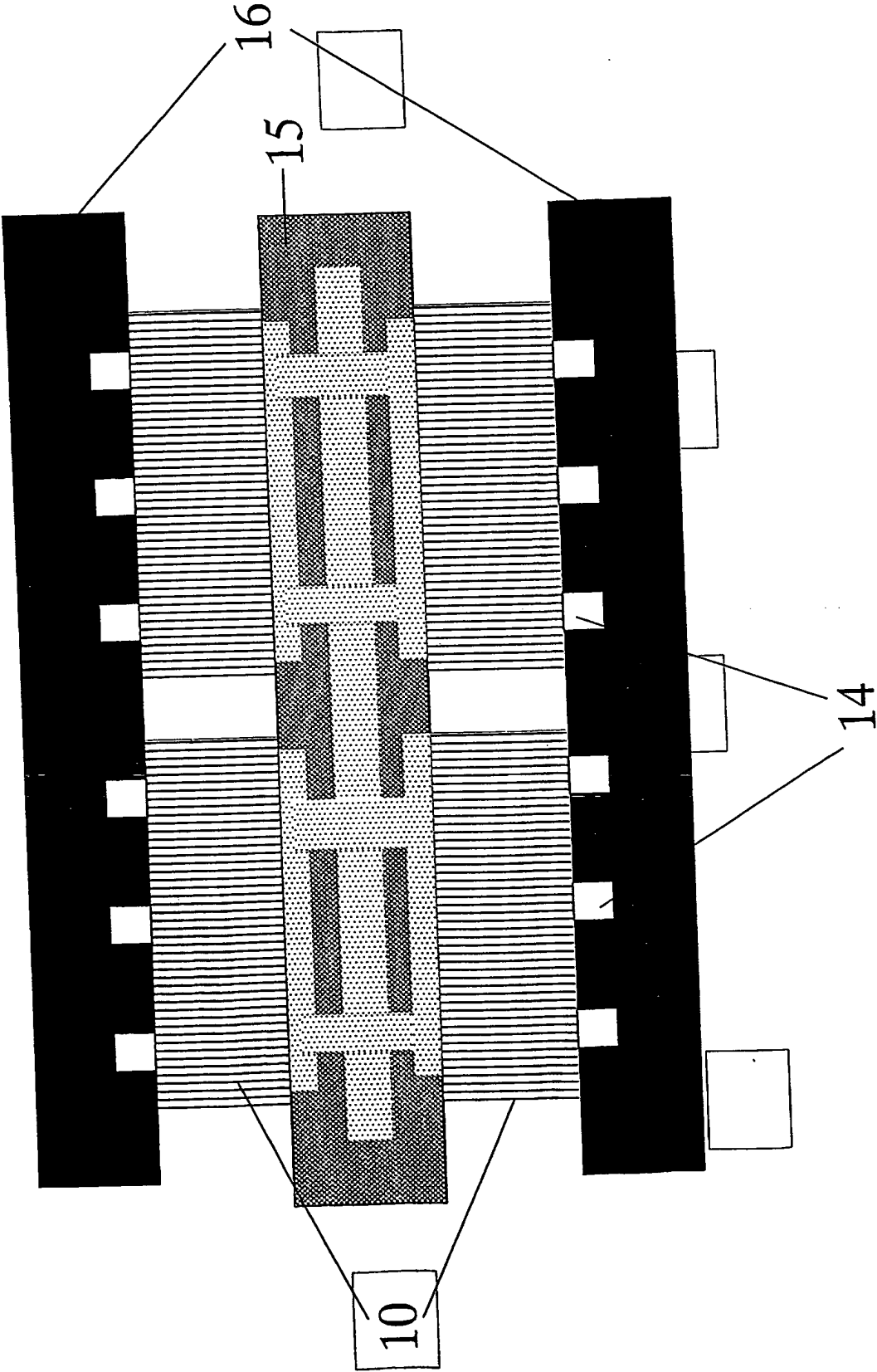


FIG. 3

4 / 9

file No. = 3 [01-12-22 22:04:02]

< 1-spps2

>

X-ray tube :	target Cu	30 kV	40 mA
slit :	(SS) 1 deg	(DS) 1 deg	(RS) .3 mm

scan mode : CONTI

preset time : 1 (s)

step width : .05419 (deg/step)

scan speed : 2 (deg/min)

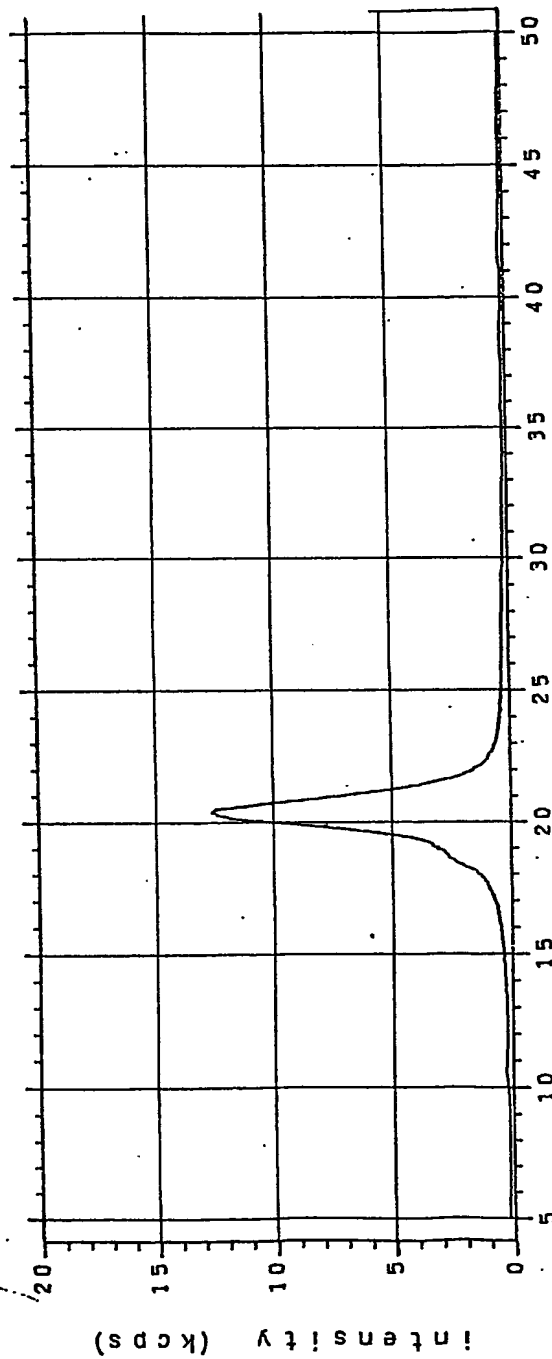


FIG. 4

5 / 9

file No. = 10 [02-01-11 14:35:35]

< .S-PPS. CS3.0

>

X-ray tube :	target Cu	30 kV	40 mA
slit :	(SS) 1 deg	(DS) 1 deg	(RS) .3 mm
scan mode :	CONTI		
preset time :	1 (s)		
step width :	.05419 (deg/step)		
scan speed :	2 (deg/min)		

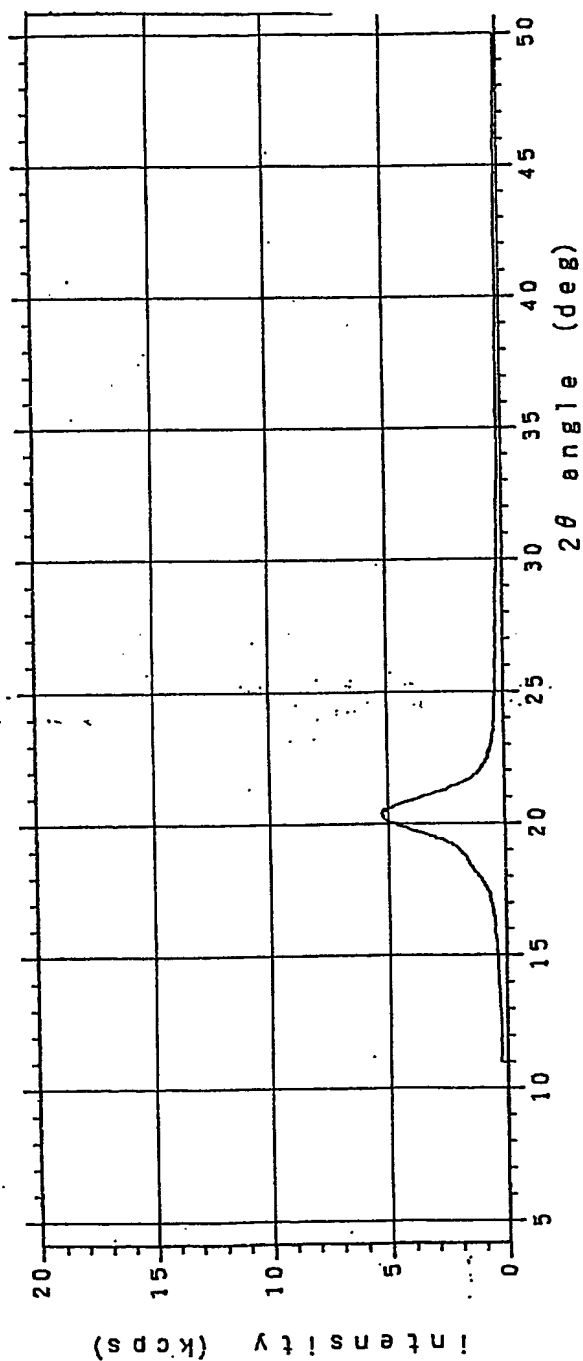


FIG. 5

6 / 9

file No. = 4 [01-12-22 22:30:39]

< 1spps4

>

X-ray tube :	target Cu	30 kV	40 mA
slit :	(SS) 1 deg	(DS) 1 deg	(RS) .3 mm

scan mode : CONTI

preset time : 1 (s)

step width : .05419 (deg/step)

scan speed : 2 (deg/min)

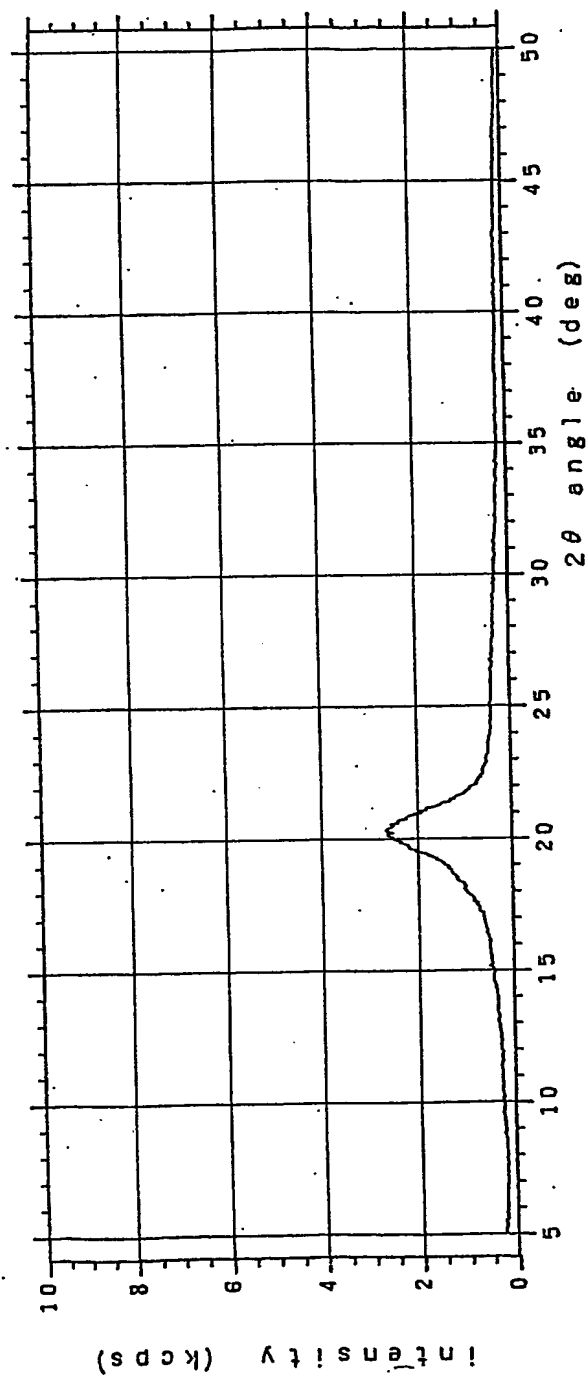


FIG. 6

7 / 9

file No. = 11 [02-01-11 15:05:42]

< KISOU2

>

X-ray tube :	target Cu	30 kV	40 mA
slit :	(SS) 1 deg	(DS) 1 deg	(RS) . 3 mm

scan mode : CONTI

preset time : 1 (s)

step width : . 05419 (deg/step)

scan speed : 2 (deg/min)

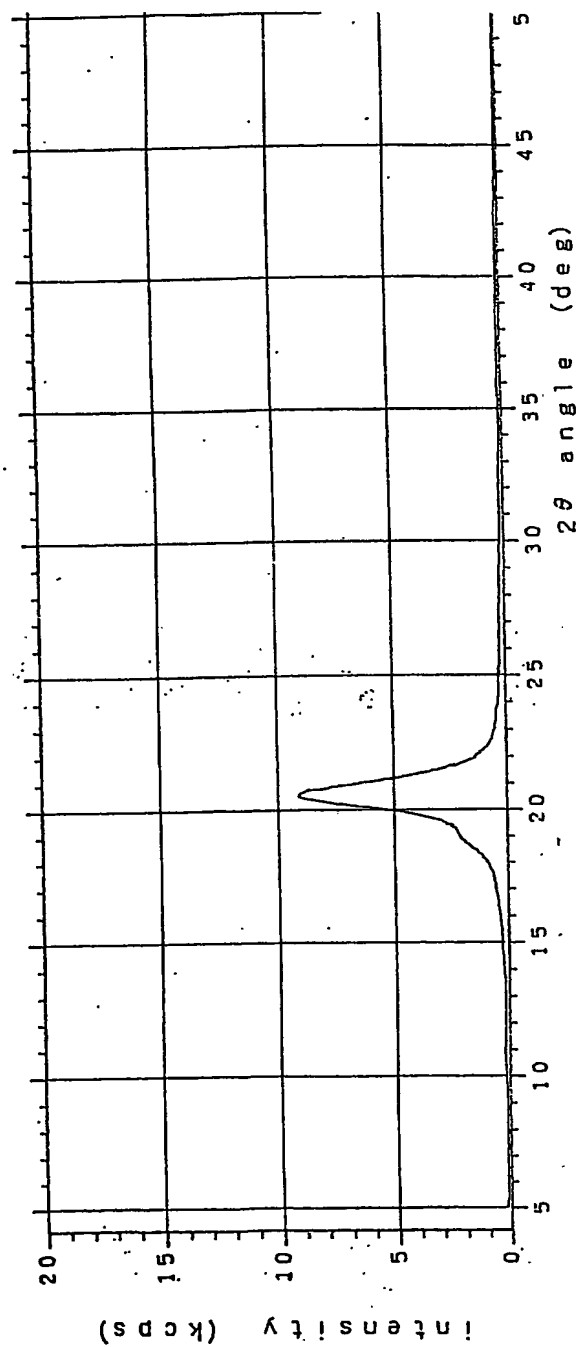


FIG. 7

8 / 9

file No. = 1
date & time = 01-12-22 20:59:01
X-ray tube: Cu 30 (kV) 40 (mA)

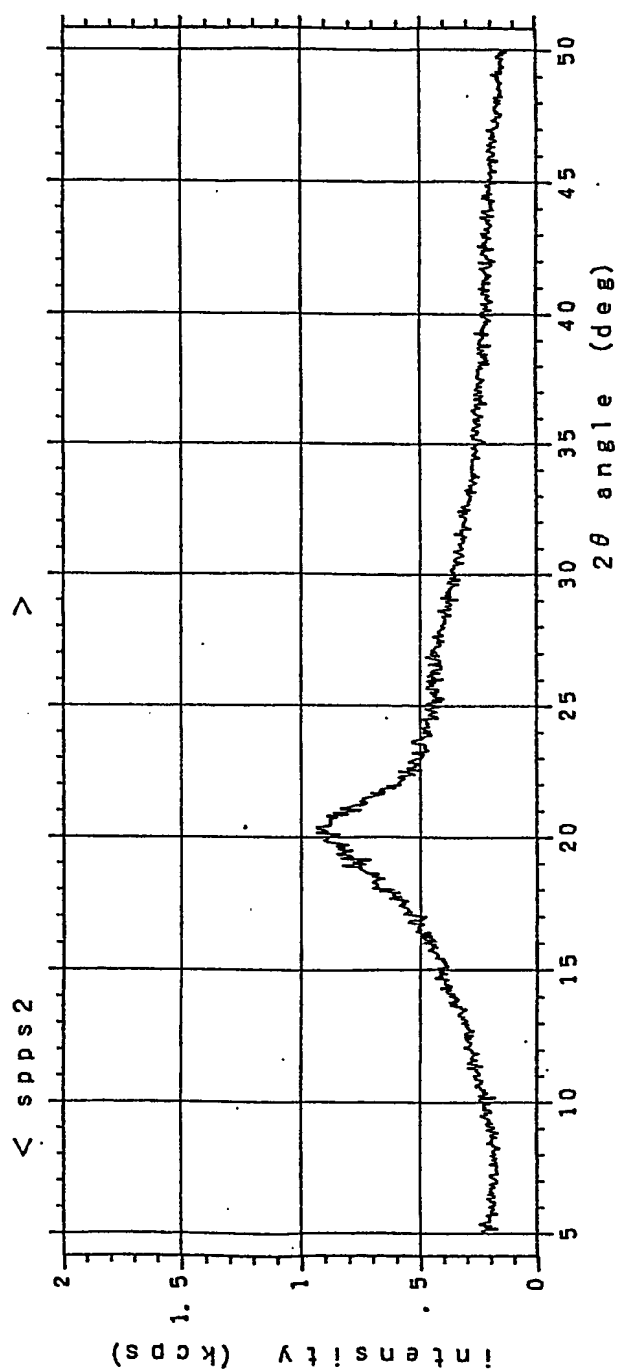


FIG. 8

9 / 9

file No. = 7 [01-12-22 23:42:19]

< pps.tcp2 >

X-ray tube : target Cu 30 kV 40 mA
slit : (SS) 1 deg (DS) 1 deg (RS) . 3 mm

scan mode : CONTI
preset time : . 1 (s)
step width : . 05419 (deg/step)
scan speed : 2 (deg/min)

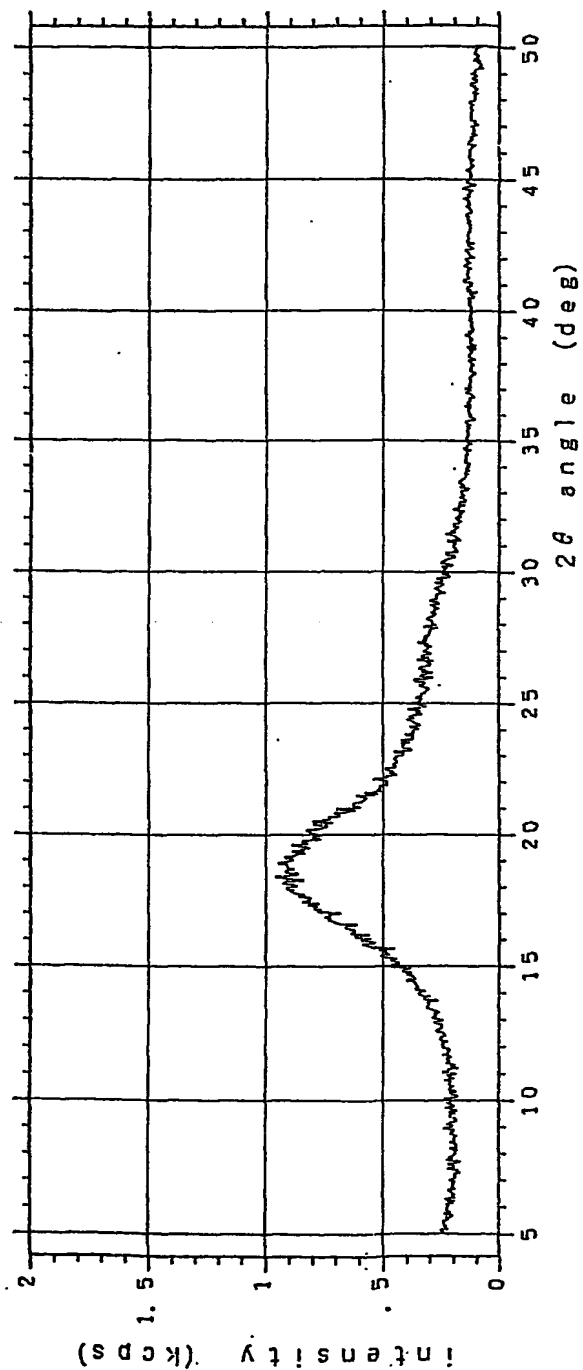


FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11322

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, H01B1/06, H01B13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0967674 A1 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 29 December, 1999 (29.12.99), & JP 2000-38472 A & US 6124060 A	1, 3-16, 17, 19-28
A	EP 1085590 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 March, 2001 (21.03.01), & JP 2001-81220 A	1, 3-16, 17, 19-28
A	EP 1085051 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha), 21 March, 2001 (21.03.01), & JP 2001-158806 A	1, 3-16, 17, 19-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 December, 2003 (10.12.03)

Date of mailing of the international search report
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11322

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-105200 A (Kaneka Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), (Family: none)	1-16, 17-28
A	Yoshihiko NAKANO, Hobuson J. Roisu, Hideyuki OZU, Mao YAMAGUCHI, Shuji HAYASE, "Chokusetsu Methanol- gata Nenryo Denchiyo Proton Dendomaku no Kaihatsu (II)", Polymer Preprints, Japan, Vol.51, No.11, 18 September, 2002 (18.09.02), pages 2794 to 2795	1, 3-16, 17, 19-28
X	JP 11-354140 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 24 December, 1999 (24.12.99), Full text; Figs. 1 to 2 (Family: none)	2-5, 7-9, 13-16 11-12
X	Ikki IIDA, Akihiko TANIOKA, "Kesshosei Polystyrene o Mochiita Kadenmaku no Sakusei to Bussei", Polymer Preprints, Japan, Vol.49, No.3, 12 May, 2000 (12.05.00), page 668	2-5, 8-9, 13-16 7, 11-12
Y	WO 97/05191 A1 (HOECHST AG.), 13 February, 1997 (13.02.97), Full text & DE 19527435 A1 & JP 11-510198 A & US 6096856 A	2-9, 11-16, 18, 20-22, 26-28
Y	JP 62-55133 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 10 March, 1987 (10.03.87), Full text; Figs. 1 to 5 (Family: none)	2-9, 11-16, 18, 20-22, 26-28
Y	WO 01/06586 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 January, 2001 (25.01.01), Page 6 (Family: none)	7
Y	WO 00/49069 A1 (PARONEN, Mikael), 24 August, 2000 (24.08.00), Full text & JP 2002-537428 A	11-12, 26-28
Y	JP 2001-216837 A (Toyota Motor Corp.), 10 August, 2001 (10.08.01), Full text; Figs. 1 to 8 (Family: none)	11-12, 26-28
P, A	JP 2003-68327 A (Kaneka Corp.), 07 March, 2003 (07.03.03), (Family: none)	1-16, 17-28
E, A	JP 2003-288916 A (Kaneka Corp.), 10 October, 2003 (10.10.03), (Family: none)	1-16, 17-28

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11322

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. A group of inventions according to claims 1 to 28 are found to be linked only in a matter of "a proton conducting polymer".

However, it is clear that this matter is a known technical matter and thus cannot be a special technical matter also from the description in the section of "background technology" in the present application. Accordingly, there is no special technical feature among a group of inventions according to claims 1 to 28, which links them so as to form a single general inventive concept.

Therefore, it is clear that a group of inventions according to claims 1 to 28 does not comply with the requirement of unity of invention.

The number of groups of inventions described in the claims in this international application which are so linked as to form general inventive groups, that is, the number of inventions is considered in the following.

It seems from the manner of specification of inventions described in the independent claims that inventions described in the claims in this international application are composed of four inventions classified into claim 1, claim 2, claim 17 and claim 18. However, claim 1 and claim 17 are linked by the proton conducting polymer film itself according to claim 1, and, claim 2 and claim 18 are linked by the proton conducting polymer film itself according to claim 2. Claim 3 to 16 describe two inventions being linked to any of claims 1 and 2, claim 19 describes an invention classified into claim 17, which is linked with claim 1, and claim 20 to 28 describe two inventions classified into each of claim 17 and claim 18, each of which is linked to claim 1 or claim 2, respectively.

Accordingly, this international application describes two inventions.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11322

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Where a group of inventions is claimed, the requirement of unity of invention shall be fulfilled only when there is a special technical feature which links the group of inventions so as to form a single general inventive concept. As is described in the extra sheet, in the claims of this international application, two inventions are described.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/02, H01M 8/10, H01B 1/06, H01B 13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/02, H01M 8/10, H01B 1/06, H01B 13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 0967674 A1 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1999.12.29 & JP 2000-38472 A & US 6124060 A	1, 3~16, 17, 19~28
A	EP 1085590 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha) 2001.03.21 & JP 2001-81220 A	1, 3~16, 17, 19~28
A	EP 1085051 A (Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha) 2001.03.21 & JP 2001-158806 A	1, 3~16, 17, 19~28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-105200 A(鐘淵化学工業株式会社)2002. 04. 10(ファミリーなし)	1~16, 17~28
A	中野義彦・ホブソンJ. ロイス・大図秀行・山口真央・早瀬修二, 直接メタノール型燃料電池用プロトン伝導膜の開発(II) , Polymer Preprints, Japan , Vol. 51, No. 11, 2002. 09. 18, p. 2794~2795	1, 3~16, 17, 19~28
X	JP 11-354140 A(株式会社豊田中央研究所)1999. 12. 24, 全文, 【図1】 ~ 【図2】 (ファミリーなし)	2~5, 7~9, 13~16
Y		11~12
X	飯田一騎・谷岡明彦, 結晶性ポリスチレンを用いた荷電膜の作製と物性, Polymer Preprints, Japan , Vol. 49, No. 3, 2000. 05. 12, p. 668	2~5, 8~9, 13~16
Y		7, 11~12
Y	WO 97/05191 A1 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) 1997. 02. 13, 全文 & DE 19527435 A1 & JP 11-510198 A & US 6096856 A	2~9, 11~16, 18, 20~22, 26~28
Y	JP 62-55133 A(三菱油化株式会社)1987. 03. 10, 全文, 第1~5図(ファミリーなし)	2~9, 11~16, 18, 20~22, 26~28
Y	WO 01/06586 A1 (旭硝子株式会社)2001. 01. 25, 第6頁(ファミリーなし)	7
Y	WO 00/49069 A1 (PARONEN, Mikael)2000. 08. 24, 全文 & JP 2002-537428 A	11~12, 26~28
Y	JP 2001-216837 A(トヨタ自動車株式会社)2001. 08. 10, 全文, 【図1】 ~ 【図8】 (ファミリーなし)	11~12, 26~28
P, A	JP 2003-68327 A(鐘淵化学工業株式会社)2003. 03. 07(ファミリーなし)	1~16, 17~28
E, A	JP 2003-288916 A(鐘淵化学工業株式会社)2003. 10. 10(ファミリーなし)	1~16, 17~28

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、(特別ページ)に記載したように、この国際出願の請求の範囲には、2個の発明が記載されていると認めた。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1～28に記載されている一群の発明は、「プロトン導電性高分子膜」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は周知の技術事項であり、特別な技術的特徴とはなり得ないことは、本願明細書の「背景技術」の項の記載からしても明らかである。そうすると、請求の範囲1～28に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

よって、請求の範囲1～28に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求の範囲1と請求の範囲2と請求の範囲17と請求の範囲18とに区分される4個の発明が記載されているところ、請求の範囲1と請求の範囲17とは、請求の範囲1に記載されている通りのプロトン導電性高分子膜自体で連関し、また、請求の範囲2と請求の範囲18とは、請求の範囲2に記載されている通りのプロトン導電性高分子膜自体で連関していると認める。そして、請求の範囲3～16には、いずれにも、請求の範囲1と請求の範囲2とに区分される2個の発明が記載され、請求の範囲19には、請求の範囲1と連関している、請求の範囲17に区分される発明が記載され、また、請求の範囲20～28には、いずれにも、請求の範囲1と連関している、請求の範囲17と、請求の範囲2と連関している、請求の範囲18とに区分される2個の発明が記載されていると認める。

したがって、この国際出願の請求の範囲には、2個の発明が記載されていると認める。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.